Tome 53 | N° 2 | Février 1956

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

J.P. Wibaut. — L'ozonation et l'ozonolyse des composés aromatiques et hétérocycliques dans la détermination de la structure fine des molécules. — 2e partie. L'ozonolyse de systèmes hétérocycliques 143

T. G. Owe Berg. — La vitesse de dissolution du nickel dans l'acide nitrique 154

T. G. Owe Berg. — Les vitesses de dissolution du fer et des alliages fer-chrome dans l'acide nitrique 163

T. G. Owe Berg. — Le mécanisme de dissolution des métaux dans l'acide nitrique 169

J. Curchod. — Contribution à l'étude des complexes métalliques des amino-acides. — II. α-Alanine. Méthode conductimétrique et méthode de la fonction de formation 182

J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau et A. Pacault. — Appareil électronique de mesure des susceptibilités magnétiques. 198

Louis Colobert et Serge de Mende. — Étude électrophorétique d'une protéinase secrétée par la bactérie aérobie « *Sarcina flava* » 206

Mmes Monique Roux, Sylvette Besnainou et Raymond Daudel. — Recherches sur la répartition de la densité électronique dans les molécules. — I. Effet de la liaison chimique 218

Jean Lagrenaudie. — Propriétés électroniques du nitrure d'aluminium 222

Marguerite Quintin et Simonne Pelletier. — Les équilibres ioniques en solutions aqueuses d'iodure de cadmium... 226

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Comité de Patronage.

Comité de Rédaction.

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tel. : ODÉ. 81-95.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6e Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1er mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1er mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, Ve.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur :
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1er Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1er Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au Dr A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au Dr H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 fr. — Étranger........... 1.500 fr.

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 fr. (prix du tome).
Tome IV (1954) imprimé .... 400 fr.

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*................ 300 fr.
FRANCON : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*................ 1.000 fr.
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*................ 200 fr.
SURUGUE : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée; une 2e édition est en préparation)............
Tome II broché.................... 1.800 fr.
cartonné.................. 2.000 fr.
Tome III broché.................... 2.700 fr.
cartonné.................. 3.000 fr.
TERROINE : *La synthèse protéique*................ 3.200 fr.
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*................ 400 fr.

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères................ 400 fr.
III. Spectres moléculaires................ 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire................ 700 fr.
XX. La combustion du carbone................ 1.800 fr.
XXXVII. Les machines à calculer et la pensée humaine................ 2.000 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux................ 1.800 fr.
XXXIX. Électrolyse................ 1.500 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques........... 1.800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs.................. en préparation
LVI. La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation............. en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II. Atomes et molécules pour études radioélectriques................ 300 fr.
X. La structure chimique des protéines................ 500 fr.
X. La chimie des hautes températures................ en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Études de Chimie Métallurgique................ 600 fr.
Le Laboratoire souterrain de Moulis................ 230 fr.

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (VIIe)-C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : INValides 45-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

N° 18. — L'OZONATION ET L'OZONOLYSE DES COMPOSÉS AROMATIQUES ET HÉTÉROCYCLIQUES DANS LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE FINE DES MOLÉCULES (*)

2e PARTIE. — L'OZONOLYSE DE SYSTÈMES HÉTÉROCYCLIQUES

par J. P. WIBAUT

Nous allons d'abord discuter l'ozonolyse d'hétérocycles hexagonaux à savoir la pyridine et le γ-pyrone. La réaction de l'ozone avec la pyridine et ses homologues a été étudiée dans notre laboratoire par KOOYMAN [30]. D'autre part, des recherches analogues ont été menées par BAILEY [31] et ses collaborateurs, par LOCHTE, CROUCH et THOMAS [32]. Toutes ces études ont montré que la réaction se fait selon le schéma suivant :

H C, HC, CH, Ar, HC, CH, N $+ 2O_3 \rightarrow$ H C—O_3, HC, CH, O_3, HC, CH, N

↓ hydrolyse

$$2H-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-H$$

$$+$$

$$HCO-NH_2$$

↓ hydrolyse

$$NH_3 + HCOOH$$

Une molécule de pyridine (ou d'un de ses homologues) réagit avec deux molécules d'ozone de telle façon que chaque liaison C = C absorbe une molécule d'ozone. Nous n'avons pas réussi à isoler le diozonide hypothétique; celui-ci paraît être très instable. Dans la scission hydrolytique de l'ozonide formé chaque paire d'atomes C directement liés au noyau pyridique contribue à la formation du glyoxal ou d'un de ses dérivés. La liaison $>C=N-$ est séparée par hydrolyse de sorte que l'azote est retrouvé en liaison d'amide acide. Ce schéma de réaction, qui a été établi par nous et par les expérimentateurs américains à la base des produits formés par l'ozonolyse, a été confirmé par les mesures quantitatives de haute précision effectuées par SIXMA [33].

L'ozone fut introduit à — 31,2° C dans une solution chloroformique d'un homologue de la pyridine. On détermina la quantité d'ozone absorbée par mole de la base, et d'autre part la quantité d'ammoniac formée par scission hydrolytique du diozonide formé.

Ces résultats montrent que pour deux molécules d'ozone entrées en réaction, il s'est formé une molécule d'ammoniac ceci est en accord avec le schéma réactionnel indiqué plus haut.

SIXMA a aussi mesuré les vitesses de l'ozonation d'un nombre de dérivés de la pyridine. Par analogie à la cinétique de l'ozonation du benzène on admet

(*) Conférence du Centre de Chimie Théorique de France (cycle 1955, Conférence n° 2).

Tableau des résultats.

Composé ozoné	mmol	temps de réaction en minutes	mmol d'ozone absorbé	mmol d'ammoniac formé	mmol d'ammoniac / mmol d'ozone
3-méthylpyridine	14,4	95	3,73	1,76	2,12
»	10,1	100	3,60	1,64	2,20
2,6-diméthylpyridine	10,0	45	4,47	2,16	2,07
»	8,8	35	5,22	2,58	2,02
2,4,6,-triméthylpyridine	9,8	45	5,01	2,56	1,96
»	10,0	30	5,48	2,80	1,96
»	8,4	30	5,22	2,58	2,02
»	8,5	30	6,01	3,19	1,90

que la formation du diozonide de la pyridine se fait selon deux réactions successives :

$$C_5H_5N + O_3 \xrightarrow{k_1} C_5H_5NO_3$$

$$C_5H_5NO_3 + O_3 \xrightarrow{k_2} C_5H_5NO_6$$

Dans l'ozonolyse à — 35° de la 3,4-diméthyl-pyridine KOOYMAN trouva les produits de scission : glyoxal, méthyl-glyoxal et diméthylglyoxal, produits qu'il isola sous forme de leurs *p*-nitrophénylozasones. Comme ces trois substances ne peuvent s'être formées à partir d'une seule structur limite de la 3,4 diméthyl-

Vitesses de réaction de quelques dérivés de la pyridine dans le benzène et dans le chloroforme à — 31°,2 C.

Composé	$k \times 10^{-5}$ mmole^{-1}/litre/min^{-1}	Composé	$k \times 10^{5}$ mmole^{-1}/litre/min^{-1}
pyridine	1.3	benzène	4.9
2-méthylpyridine	11	toluène	39
3-méthylpyridine	12.5		
4-méthylpyridine	7.1		
4-éthylpyridine	7.8	éthylbenzène	54
2,6-diméthylpyridine	25	*m*-xylène	(69 *)
2,4,6-triméthylpyridine	60		

(*) Température de réaction — 40,0° C

Il faut s'attendre à ce que k_1 soit plus petit que k_2, de sorte que la vitesse totale de la réaction sera déterminée par la première réaction.

On voit que la pyridine réagit plus lentement avec l'ozone que le benzène et que la substitution des groupements méthyl dans le noyau pyridique fait augmenter la vitesse de réaction, comme c'est le cas pour l'introduction des groupements méthyl dans le noyau benzénique. Ceci porte à croire que l'ozonation de la pyridine se fait selon un mécanisme électrophile.

Nous avons aussi déterminé la constante de vitesse à — 20,0° C pour la pyridine : $k = 4{,}9 \times 10^{-5}$ m mole^{-1} litre min^{-1}; à partir de cette valeur et de celle à — 31,2° C on calcule que le coefficient de la température est de 3,8. Lorsqu'on compare cette valeur avec les coefficients de température pour l'ozonation du benzène (3.0), du fluorobenzène (3.1) et du toluène (2.7) on peut conclure que la différence en réactivité entre le benzéne et la pyridine est accompagnée d'une plus grande énergie d'activation de cette dernière. Par conséquent l'atome d'azote présent dans le noyau pyridique exerce une influence désactivante sur la réaction d'ozonation.

Mésomérie des homologues de la pyridine.

L'examen des produits de scission formés dans l'ozonolyse des homologues méthylés appropriés de la pyridine fournit la preuve chimique de la théorie de la mésomérie dans le groupe de la pyridine.

pyridine il est évident que cette base pyridique réagit selon deux structures KÖRNER-DEWAR :

CH_3, O_3, CH_3, O_3, N → $2\,CH_3-\underset{\|}{C}-\underset{\|}{C}-H$ (O O) $+ \underset{\|}{HC}-NH_2$ (O)

O_3, CH_3, CH_3, O_3, N → $H_3C-\underset{\|}{C}-\underset{\|}{C}-CH_3$ (O O) $+ \underset{\|}{HC}-\underset{\|}{CH} + \underset{\|}{HC}-NH_2$ (O O O)

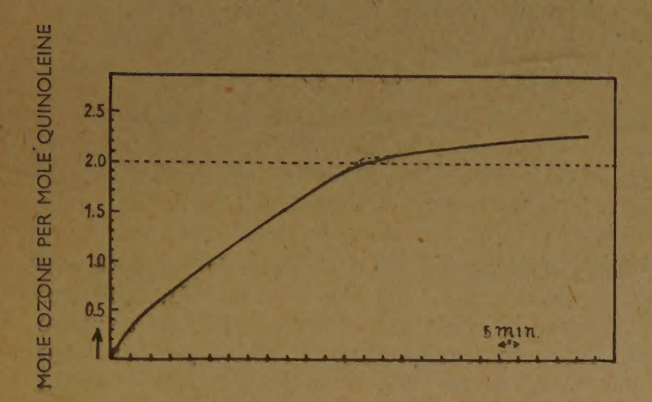
Nous avons obtenu des résultats similaires dans l'ozonolyse de la 2,3-diméthylpyridine et de la 2,3,4-triméthylpyridine.

Ces bases pyridiques réagissent lentement avec l'ozone et dans les conditions expérimentales une grande partie du produit de base peut être récupérée. Par conséquent le rendement des dérivés de glyoxal n'étaient que très faibles; il n'était pas possible d'effectuer une séparation quantitative.

L'ozonolyse de la quinoléine et de quelques-uns de ses homologues méthylés.

Les réactions de l'ozone avec la quinoléine, la 2-et la 8-méthylquinoléine et les 2,3-, 2,4- et 6,7-diméthylquinoléines ont été étudiées quantita-

tivement avec BOER et SIXMA [34]. Nous nous sommes servis de chloroforme ou de pentane comme solvants, les réactions étant effectuées à — 40° C. D'abord l'ozone est absorbé à une vitesse constante jusqu'à ce qu'environ 2 molécules d'ozone aient réagi avec 1 molécule de base quinolénique. A ce moment, la courbe montre une inflexion; la réaction ultérieure avec l'ozone est très lente



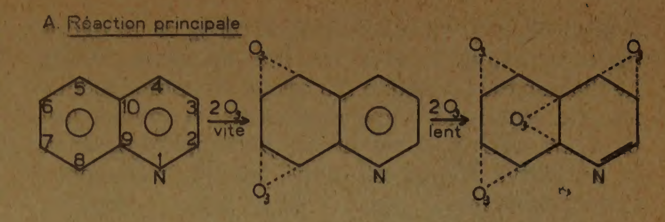
OZONATION DU QUINOLÉINE EN CHLOROFORME A —40°.

Il se forme un diozonide dont la réaction avec l'ozone se poursuit très lentement. Dans ce diozonide deux groupements O_3 sont liés dans le noyau benzénique, ce qui découle de l'examen des produits de décomposition qui se forment lors de l'ozonolyse des bases quinoléiques [34]. Nous admettons comme stade intermédiaire le mono-ozonide qui se transforme en un diozonide.

Dans une autre série d'essais, après qu'une quantité d'ozone déterminée avec précision eut été absorbée, nous avons traité le produit de réaction successivement avec une solution de peroxyde d'hydrogène et une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme alors de l'ammoniac que nous avons déterminé quantitativement, ainsi que la base quinoléique encore présente.

L'ammoniac doit s'être formé par la décomposition d'un ozonide qui, à son tour, s'est formé par suite de la réaction du noyau pyridique de la quinoléine avec l'ozone. A partir des données quantitatives obtenues on peut déduire que l'ammoniac s'est formé par la décomposition d'un tétraozonide. Evidemment la liaison C = N dans la quinoléine ne réagit pas avec l'ozone, ce qui correspond à ce que nous avons constaté lors de l'ozonation des bases pyridiques. Déjà avant l'absorption totale de 2 molécules d'ozone il s'est formé un tétraozonide qui, après décomposition, donne l'ammoniac.

Le schéma de réaction suivant rend compte des résultats expérimentaux.



B. Réaction secondaire

O_3 vite → $3O_3$ lent

Selon les calculs faits par LONGUET, HIGGINS [35] et COULSON la distribution de la charge et l'ordre des liaisons dans la quinoléine sont représentés par le schéma suivant:

(5) (10) (4) (6) (3) (7) (2) (8) (9) N (1)

·96 ·97 ·77 ·99 ·98 ·95 ·79 1·00 ·96 1·63 ·72 ·55 ·55 ·67 ·53 ·68 ·62 ·70 ·44 ·52

La densité de la charge de l'atome de carbone 3 dans le noyau pyridique est du même ordre que celle des atomes de carbone dans le noyau benzénique. On pourra donc s'attendre à ce que la première molécule d'ozone puisse réagir avec l'atome de carbone 3 ou avec un des atomes de carbone du noyau benzénique. En accord avec la théorie mise au point pour l'ozonation du naphtalène il n'est pas probable qu'il y ait addition primaire sur les liaisons 2-3 ou 6-7.

Dans la réaction principale il se formera donc premièrement un diozonide par addition sur la liaison 5-6, suivie d'une addition en 7-8. Dans la réaction secondaire il se forme d'abord un mono-ozonide par addition en 3-4. Ce mono-ozonide a une structure similaire à l'anile et il réagira donc rapidement avec l'ozone. C'est que nous avons constaté que la benzal aniline réagit très rapidement avec l'ozone; si le produit de la réaction est chauffé avec l'alcali, il se sépare de l'ammoniac [36].

Le schéma mentionné ci-dessus correspond aux produits de décomposition qui se forment dans l'ozonolyse de la quinoléine et de quelques homologues diméthylés.

Dans l'ozonolyse de la quinoléine elle-même les produits de scission primaires caractéristiques furent

le glyoxal, avec un rendement de 12 % et un dialdéhyde pyridique I avec un rendement de 2,5 %. Le dialdéhyde pyridique qui est un composé inconnu, n'a pas été isolé. Cependant nous en avons isolé plusieurs dérivés à savoir un *p*-nitrophénylosazone et un dérivé II qui est formé par un traitement à l'hydroxylamine.

Nous avons obtenu l'acide quinoléique en traitant le mélange des produits de scission au peroxyde d'hydrogène. C'est pourquoi il n'est point douteux que le dialdéhyde pyridique est un produit de scission primaire de la quinoléine.

A + 2 O_3 → hydrolyse → HC–CH (O O) + [I] + H_2NOH en excès → II

L'ozonolyse de la 6,7-diméthylquinoléine III donne lieu à la formation de diméthylglyoxal avec un rendement de 13 % et du dialdéhyde pyridique sous forme d'un dérivé avec un rendement de 2 %.

III + 2 O_3 → hydrolyse → H_3C–C–C–CH_3 (O O) + [I] ; 2 C_6H_4(NH–NH_2 (1))(NO_2 (4)) → IV

Dans le mélange des produits de scission nous n'avons pas trouvé la méthylglyoxime; selon le schéma de réaction ci-dessus la formation de cette substance n'est pas probable.

Des résultats analogues ont été obtenus dans l'ozonolyse de la 5,8-diméthylquinoléine V. Dans ce cas les produits de scission primaire caractéristiques sont le glyoxal avec un rendement de 12 % et la diacétylpyridine VI (environ 1 %). Le méthylglyoxal n'a pas été trouvé, ce qui est en accord avec le schéma de réaction.

(V)

Nous n'avons pas réussi à isoler le composé jusqu'ici inconnu, la 2,3 diacéthylpyridine VI, mais nous avons fourni la preuve suivante que ce composé est formé comme un produit de scission primaire dans l'ozonolyse de la 5,8-diméthylquinoléine. Ayant traité le produit de réaction de l'ozonolyse avec de l'hydroxylamine, nous avons isolé outre la glyoxime, un composé de la structure VIII.

Ce composé a été décrit, il y a longtemps, par Rosenheim et Tafel ([37]), qui l'obtinrent en traitant l'acide 2-acétylpyridine-3-carboxylique à l'hydroxylamine.

Nous admettons qu'étant donné les conditions expérimentales, le produit primaire formé, c'est-à-dire la 2,3-diacétylpyridine est oxydé, donnant l'acide VII qui est transformé en l'oxime anhydride cyclique VIII par l'action de l'hydroxylamine.

VI (produit primaire hypothétique) → oxydation → VII (intermédiaire)

VI → H_2NOH → intermédiaire → VIII

VII → $H_2NNHC_6H_4NO_2$ → intermédiaire → IX

Le traitement à la *p*-nitrophénylhydrazine du produit de l'ozonolyse de la 5,8-diméthylquinoléine nous a permis d'isoler le composé IX que nous avons également obtenu par la réaction de la *p*-nitrophénylhydrazine avec VII. Ce composé IX a été décrit par Rosenheim et Tafel, qui l'ont obtenu d'une autre manière.

Ozonolyse du γ-pyrone et de quelques homologues méthylés.

Le problème de la structure fine du noyau du pyrone a été soulevé lorsque l'on s'est aperçu que sa formule structurale classique (I), basée sur sa synthèse, ne rendait pas compte de toutes les propriétés de ce composé. C'est ainsi que le 2,6 -diméthyl-γ-pyrone ne manifeste pas la réactivité du groupement C = O (Feist).

Un autre trait remarquable du 2,6-diméthylpyrone réside dans la formation, avec les acides minéraux ou l'iodure de méthyle, de produits d'addition qui ont été considérés comme des sels oxonium.

Bayer a trouvé que par action de l'ammoniac sur le produit d'addition II du 2,6-diméthylpyrone et de l'iodure de méthyle l'atome d'oxygène intranucléaire du cycle du pyrone est remplacé par un atome d'azote, conduisant ainsi à la formation d'un dérivé de la pyridine :

Il s'ensuit que dans le produit d'addition avec l'iodure de méthyle, le groupe méthyle est présent sous la forme OCH_3.

Un point important également, est la mesure du moment dipolaire. Vassiliew et Syrkin ont déterminé le moment dipolaire du 2,6-diméthylpyrone à 6 températures, comprises entre 15 et 65° C. Ils trouvèrent une valeur de $4{,}62 \pm 0{,}02$ unités Debye. Cette valeur était indépendante de la température. Ils en conclurent que la valeur obtenue pour le moment dipolaire est une caractéristique des molécules simples. Pour la formule classique I, on peut calculer un moment dipolaire de 2,2 unités Debye. La valeur trouvée de 4,6 indique que le diméthyl-γ-pyrone présente une forme mésomère entre des structures limites et que des structures polaires y contribuent.

En collaboration avec S. Herzberg, (43), nous avons trouvé que le γ-pyrone, le 2,6-diméthylpyrone et d'autres homologues du γ-pyrone en solution chloroformique à — 20° C réagissent rapidement avec l'ozone. Bien que la vitesse de réaction soit trop grande pour être déterminée avec précision, l'expérience montre en effet que les pyrones ont une vitesse de réaction avec l'ozone beaucoup plus grande que p. ex. le benzène et le toluène, mais pourtant bien plus faible que celle que l'on pourrait attendre d'une substance possédant deux doubles liaisons C = C isolées. Tous les pyrones soumis à l'expérience absorbent, à —20° C, deux molécules d'ozone par molécule de dérivé du γ-pyrone. La réaction ultérieure avec l'ozone a lieu beaucoup plus lentement. Ceci signifie que seules les liaisons C = C réagissent avec l'ozone, comme c'est le cas dans la réaction de la pyridine, du pyrrole, ou du furanne avec l'ozone.

Dans la réaction avec l'ozone, le 2,6-diméthylpyrone réagit selon les structures mésomères indiquées ci-dessus, comme on peut en juger d'après la nature des produits de décomposition résultant de l'ozonolyse. Les quantités sont données en moles par mole de diméthylpyrone.

Il apparaît clairement qu'à la base de ces expériences aucune différence ne peut être établie entre les structures limites III *b* ou III *c*. On peut seulement conclure que le noyau du γ-pyrone réagit autant selon la structure classique III *a* que selon l'une des

deux structures limites III *b* ou III *c*. Le dialdehyde de l'acide mésoxalique peut seulement résulter de la

IIIa ↓ hydrolyse — IIIb ↓ hydrolyse

$HC(=O)-C(=O)-C(=O)H$ 0,03 mol + $2CH_3COOH$

$HOOC-CHO$ 0,2 mol; CH_3COCHO 0,16 mol; CH_3COOH

forme III *a* et le méthylglyoxal de la forme III *b* La formation de l'acide glyoxylique peut être très facilement imputée à la structure III *b*, bien qu'il soit aussi possible que ce composé résulte de la forme III *a* par décomposition anormale de l'ozonide.

De ces expériences, il s'ensuit avec certitude que le dérivé du pyrone réagit selon les deux structures

$O=C(H)-C(=O)-C(H)=O + 2HCOOH$ ↔ $HC(=O)-C(=O)-H + O=C(H)-COOH + HCOOH$

$HC(=O)-COOH + H_3C-C(=O)-C(=O)-CH_3 + CH_3COOH$ ↔ $H_3C-C(=O)-COOH + H_3C-C(=O)-C(H)=O + CH_3COOH$

limites déjà citées. Le dialdehyde de l'acide mésoxalique et le méthylglyoxal sont caractéristiques de l'une ou l'autre structure. Nous avons obtenu des résultats analogues avec le γ-pyrone lui même, le 2,3,6-triméthyl γ pyrone et le tétraméthyl γ-pyrone. Dans tous les cas il se forme des produits de décomposition qui sont caractéristiques soit de l'une soit de l'autre structure limite.

L'ozonolyse du pyrrole et de quelques-uns de ses homologues.

Sous quelques rapports le pyrrole et ses homologues ont un caractère aromatique, bien que les pyrroles soient moins stables et moins saturés que le benzène et ses homologues. Il y a plusieurs raisons fondées pour attribuer au noyan de pyrrole la structure imine I·

(I)

Cependant ANGELI, ANGELICO et CALVELLO ([38]), en faisant réagir le nitrite d'amyle et l'éthylate de sodium sur le 2,5-diméthylpyrrole II ou sur le 2,4-diméthylpyrrole, obtinrent les sels de sodium des composés isonitrosés, auxquels ils attribuèrent les structures suivantes :

(II) → (III) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{HNO_2}$ $HC-C=NONa$ ...

$\xrightarrow[H\ NOH]{hydrolyse}$ $H_3C-C(=NOH)-CH_2-C(=NOH)-C(=NOH)-CH_3$

C'est pourquoi ces chercheurs italiens ont admis que ces diméthylpyrroles réagissent selon une structure pyrrolénine III.

Cependant, cette conclusion ne correspond pas aux résultats de mesures physiques effectuées récemment. BONINO ([39]) étudia le spectre Raman du pyrrole et de quelques homologues; il ne trouva pas d'indication de la présence de formes tautomères. Un résultat analogue a été obtenu par LORD et MILLER ([40]) qui ont fait une étude approfondie des spectres Raman et des spectres infrarouges du pyrrole et de

quelques pyrroles contenant des atomes de deutérium. Il était donc intéressant d'appliquer la méthode de l'ozonolyse sur le pyrrole et ses homologues.

De concert avec GULJÉ ([41]) nous avons trouvé que l'ozonation du pyrrole et de ses homologues se développe d'une façon satisfaisante lorsque la réaction se fait à — 60° C et qu'on emploie le chloroforme comme solvant.

Malgré la basse température de réaction il se forme parfois des quantités plus ou moins grandes de résine, mais avec tous les composés étudiés les produits caractéristiques de scission ont été séparés.

L'ozonolyse du pyrrole lui-même donna du glyoxal avec un rendement de 15 %; nous avons trouvé en outre de l'acide formique et de l'ammoniac. Ces produits peuvent se former selon la formule classique du pyrrole :

HC — CH, HC CH, N, H $\xrightarrow{2O_3}$ O_3 HC — CH, HC CH O_3, N, H

$\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ H — C — C — H (O, O) 15% + [O O ‖ ‖ HC CH, N, H] $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ 2HCOOH + NH_3

L'ozonolyse du N-phénylpyrrole IV a donné, outre le glyoxal (rendement 38 %), l'aniline avec un rendement de 58 % (tribromo-aniline). Ce résultat est en très bonne correspondance avec la formule classique. Puisque l'ozonation se fait à — 60°, le groupement phényl n'est presque pas attaqué.

O_3 HC —— CH O_3, HC CH, N, C_6H_5 (IV) $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ HC — CH (O, O) 38% + [H H, O=C C=O, N, C_6H_5]

$\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ $C_6H_5 — NH_2 + 2HCOOH$ 58 %

Le 1-phényl-2,5-diméthylpyrrole V réagit aussi selon la structure classique; dans ce cas l'on a isolé l'acétanilide (sous la forme d'un dérivé dibromé)

L'ozonolyse du 2,4-diméthylpyrrole VI a donné le methylglyoxal, isolé comme *p*-nitrophenylosazone (rendement 41 %); en outre de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'ammoniaque. Ces produits peuvent se former selon la formule classique du pyrrole :

H_3C — C — C — H, O_3 ‖ ‖ O_3, H — C C — CH, N, H (VI) $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ H_3C — C — C — H (O, O) 41 %

+ [O O ‖ ‖ HC C — CH_3, N, H] $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ HCOOH + CH_3COOH + NH_3

En revanche nous n'avons trouvé aucune indication de la possibilité de réaction du 2,4-diméthylpyrrole avec l'ozone selon une structure de β-pyrrolenine. Dans ce cas il se formerait de l'acétyl acétone par ozonolyse. Ce composé peut être facilement caractérisé parce qu'il donne, avec le cuivre, une substance colorée bleue. Nous n'avons pas constaté la présence d'acétyl acétone.

H_3C — C — CH_2, HC C — CH_3, N — structure pyrolénine. [H_3C — C — CH_2 — C — CH_3 (O, O)] pas isolé

Il faut noter que les expériences d'ANGELI, ANGELICO, et CALVELLO ne démontrent pas l'intervention d'une structure de pyrrolenine. La formation d'un dérivé isonitrosé peut aussi être formulée à partir d'une structure d'imine.

Les expériences qui ont été discutées jusqu'à maintenant indiquent que le pyrrole et ses dérivés réagissent avec l'ozone uniquement selon une structure d'imine.

Nous allons voir cependant qu'il peut aussi se produire une réaction selon d'autres structures.

Dans l'ozonolyse du 2,5-diméthylpyrrole (I) il se forme le glyoxal (environ 4 %) et le méthylglyoxal (environ 28 %). Nous avons trouvé en outre l'acide acétique, tandis que 84 % de l'azote présent dans le dérivé du pyrrole a été retrouvé sous forme d'ammoniac. Le glyoxal peut s'être formé à partir de la

O_3 HC — CH O_3, H_3C — C C — CH_3, N, C_6H_5 (V) $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ H — C — C — H (O, O) + [O O ‖ ‖ C C, CH_3 N CH_3, C_6H_5] $\xrightarrow{\text{hydrolyse}}$ $C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH$

structure imine II*a*, le méthylglyoxal, par contre, doit avoir été produit à partir d'une structure où les atomes de carbone 2 et 3 (ou 4 et 5) sont liés par une liaison simple. A première vue l'on pourrait supposer que le méthylglyoxal se soit formé à partir d'une structure de α-pyrroléine II *b* qui peut s'être formée à partir de la structure imine par déplacement d'un proton.

Cependant, il est difficile de voir comment l'azote se serait séparé de cette structure de pyrrolénine sous forme d'ammoniac. Par scission oxydative de la liaison C = C, accompagnée de scission hydrolytique de la liaison — C = N — il se formerait à partir de la structure de pyrrolénine l'acide α-aminopropionique ou bien l'aldéhyde correspondant, mais non l'ammoniac. En outre, on trouve le méthylglyoxal aussi comme produit de scission du 1,2,5-diméthylpyrrole substitué à l'azote; ici la transition en une forme de pyrrolénine n'est pas possible. Dans l'ozonation du 1,2,5-triméthylpyrrole il se produit même à — 60° une forte résinification. Comme produits d'ozonolyse nous avons trouvé de faibles quantités de glyoxal et de méthylglyoxal. Ces mêmes produits de scission se forment avec un rendement légèrement supérieur dans l'ozonolyse du 1-éthyl-2,5-diméthylglyoxal. Dans les deux cas la quantité formée de méthylglyoxal est plus grande que celle de glyoxal.

Si l'on admet que la réaction de l'ozone sur le pyrrole se fait selon un mécanisme électrophylique on peut établir un schéma de réaction qui s'accorde avec les résultats expérimentaux. Admettons que la première molécule d'ozone réagit avec un atome de carbone α du noyau de pyrrole. Egalement dans la nitration du pyrrole, qui peut être considéré comme une réaction électrophylique, le substituant s'introduit en position α. Admettons en outre qu'une molécule d'oxygène est séparée du produit primaire d'addition III, le troisième atome d'oxygène étant lié à l'atome de carbone α et la liaison C = N étant rompue. Alors le produit intermédiaire hypothétique IV additionnera à la liaison C = C une deuxième molécule d'ozone. L'hydrolyse du produit intermédiaire hypothétique V donne le méthylglyoxal et l'ammoniac.

A partir des pyrroles alcoylés par l'azote il se forme selon ce schéma de l'alkylamine au lieu d'ammoniac.

Le mode de représentation du mécanisme de la réaction qui est donné ici a le caractère provisoire d'une hypothèse de travail. Indiquons maintenant quelques résultats quantitatifs.

La réaction de l'ozone sur le pyrrole et ses homologues se développe très rapidement même à — 60° C; il n'est pas possible de mesurer la vitesse de réaction. Cependant nous avons déterminé pour cinq homologues la quantité d'ozone absorbé et les quantités d'ammoniac ou de méthylamine formées après décomposition du produit de réaction. Il se trouve que par mol de pyrrole 1.6 à 1.7 mols d'ozone sont absorbées tandis qu'il se forme 0,8 à 0,84 mol d'ammoniac. Si le pyrrole réagit selon la forme imine, deux molécules d'ozone seront absorbées, tandis qu'une molécule d'ammoniac est produite. Il en est de même pour une réaction à mécanisme électrophylique

Le rapport entre les quantités d'ozone absorbé et celles d'ammoniac formé correspondent à ce qu'on pourrait attendre. Que les valeurs trouvées ne soient pas exactement 2 molécules d'ozone et 1 molécule d'ammoniac pourra probablement être attribué à des réactions secondaires.

Dans l'ozonolyse du 2,3-diméthylpyrrole VII nous avons trouvé le diméthylglyoxal (11,5 %), le méthylglyoxal (4,5 %) et une faible quantité de glyoxal. Le diacétyl et le méthylglyoxal se forment aussi dans l'ozonolyse de 1-éthyl-2,3-diméthylpyrrole.

$HC - C - CH_3$ / $HC \quad C - CH_3$ / N / R (VII)
↓
$H - C - C - CH_3$ (C=O, C=O)
4,5 %
$R = H$ ou $R = C_2H_5$

$HC = C - CH_3$ / $HC \quad C - CH_3$ (−) / N / R (+)
↓
$CH_3 - C - C - CH_3$ (C=O, C=O)
$+ H - C - C - H$ (C=O, C=O)

L'ozonolyse des furannes.

Mon collaborateur JIBBEN ([42]) a dévoué une étude approfondie à la réaction de l'ozone sur le furanne et ses composés méthylés et aux produits de décomposition de l'ozonolyse. Dans une solution de chloroforme à — 60° C le furanne est rapidement attaqué par l'ozone pour former un ozonide très explosif. Celui-ci donne après décomposition le glyoxal que nous avons isolé avec un rendement de 30 % sous la forme du *p*-nitrophénylosazone. Ce résultat s'accorde avec la formule classique :

O_3 (furanne diozonide: H–C, C–H, C–H, C–H, O) O_3 —hydrolyse→ $H - C - C - H$ (C=O, C=O)

Le 2-méthylfuranne réagit très rapidement avec l'ozone à — 60°. Comme produits de décomposition de l'ozonide très explosif on trouve le glyoxal et le méthylglyoxal avec un rendement total de 20 à 40 % et un rapport de 1 molécule de glyoxal à 2 molécules de méthylglyoxal.

Dans l'ozonolyse du 2,5-diméthylfuranne il se forme le glyoxal et le méthylglyoxal avec un rapport moléculaire de 1 : 1,4 et un rendement total de 40 %.

Outre les dérivés du glyoxal il se forme dans l'ozonolyse des homologues méthylés des quantités considérables des acides acétique et formique.

La formation du méthylglyoxal à partir du 2-méthylfuranne ou du 2,5-diméthylfuranne I ne peut être expliquée que si le dérivé du furanne réagit selon une structure où les atomes de carbone 2 et 3 sont liés par une liaison simple. Dans ce cas aussi on peut admettre une réaction selon une structure polaire (II).

(I) $HC - CH$ / $H_3C - C \quad C - CH_3$ / O
↓
$H - C - C - CH$ (C=O, C=O)
$+ 2CH_3COOH$

$HC = CH$ / $H_3C - C \quad C - CH_3$ (−) O (+) ⟷ $HC = CH$ / $H_3C - C \quad C - CH_3$ (+) O (−)
(II)
$2CH_3C - C - H$ (C=O, C=O)

Par l'ozonolyse du 2,3-diméthyl furanne III il se forme même trois dérivés dicarbonylés, à savoir : le glyoxal, le méthylglyoxal et le diméthylglyoxal.

$H - C - C - CH_3$ / $H - C \quad C - CH_3$ / O (III)
↓
$H - C - C - CH_3$ (C=O, C=O)
+
$HCOOH$
+
CH_3COOH

$HC = C - CH_3$ / $HC \quad C - CH_3$ (−) / O (+) ⟷ $HC = C - CH_3$ / $HC \quad C - CH_3$ (−) / O (+)
↓
$H_3C - C - C - CH_3$ (C=O, C=O)
+
$H - C - C - H$ (C=O, C=O)

Nos mesures quantitatives ont montré que dans l'ozonation du furanne et de ses homologues, chaque molécule du dérivé du furanne absorbe 1,5-1,6 moles d'ozone. Ce résultat, ainsi que la présence des produits de décomposition formés par ozonolyse, peuvent être compris si le dérivé du furanne peut réagir selon la structure classique, mais aussi selon la structure polaire indiquée ci-dessus.

Il n'est cependant pas exclu qu'à côté de l'action de l'ozone il se produit une oxydation par l'oxygène moléculaire. Ce point mérite d'être étudié de plus près.

Conclusions.

J'espère avoir montré que grâce à l'ozonolyse il a été possible d'obtenir une idée plus nette de la réactivité des liaisons C — C dans les noyaux aromatiques et hétérocycliques. Il y a encore des questions auxquelles on ne pourra répondre qu'après une étude plus approfondie.

Université d'Amsterdam, Laboratoire de chimie organique.

BIBLIOGRAPHIE

(30) F. C. Kooyman et J. P. Wibaut. — *Rec. trav. chim.*, 1947, **66**, 705, **65** 146, (46).

(31) B. Shive, S. M. Roberts, R. I. Mahan et J. R. Bailey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 909.

(32) H. L. Lochte, W. W. Crouch et E. D. Thomas. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2753.

(33) F. L. J. Sixma. — *Rec. trav. chim.*, 1952, **71**, 1124.

(34) H. Boer, F. L. J. Sixma et J. P. Wibaut. — *Rec. trav chim.*, 1951, **70**, 509
J. P. Wibaut et H. Boer, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.*, 1950, **53**, 19.

(35) H. C. Longuet-Higgins et C. A. Coulson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 87.

(36) J. W. P. Boon. — *Thèse*, Amsterdam, 1952.

(37) O. Rosenheim et J. Tafel. — *Ber. D. chem. Ges.*, 1893, **26**, 1501.

(38) A. Ageli et F. Angelico. — *R. A. L.* (5), 1902, **11**, II, 16.
F. Angelico et E. Calvello. — *Gaz. chim.*, 1901, **31**, II, 4; 1904, **34**, I, 38.

(39) G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei et P. Pratesi. — *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1933, **B 22**, 21.

(40) R. C. Lord Jr. et F. A. Miller. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 328.

(41) J. P. Wibaut et A. R. Guljé. — *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.* Série B **54**, 1951, 330.

(42) B. P. Jibben. — *Thèse*, Amsterdam, 1954.
J. P. Wibaut. — *Verslagen Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, 1950, 59, 93.

(43) S. Herzberg, *Thèse*, Amsterdam, 1955.
J. P. Wibaut et S. Herzberg, *Proc. Konink. Nederl. Akad. Wetensch.*, Série B **56**, 1953, 333.

DISCUSSION

M. Delépine. — Dans nombre d'expériences, M. Wibaut a fait figurer de l'eau oxygénée parmi les produits de la réaction. S'en fait-il beaucoup et n'y en a-t-il pas eu de consommée par les produits primordiaux de l'ozonisation?

Se forme-t-il des quantités appréciables de gaz carbonique par suite d'une combustion totale d'une partie du carbone?

M. Rumpf : a été, tout d'abord, assez surpris d'apprendre que l'interaction électronique exprimée par les schémas de valences dites « de Dewar » ne se manifeste pas, dans l'ozonisation du benzène, par la formation du tétra-aldéhyde [— CH(CHO)$_2$]$_2$ avec un rendement appréciable (environ 20 %) : cela tendrait à prouver,

estime-t-il, que la dégradation d'un cycle par ozonisation ne dépend pas seulement de la répartition électronique attribuable à la molécule *isolée*, dans l'état fondamental; mais on pourrait peut-être prévoir le résultat de l'ozonisation en calculant le diagramme électronique du complexe intermédiaire résultant de l'addition d'une première molécule d'ozone au composé aromatique ou hétérocyclique...

M. Rumpf : demande à M. Wibaut s'il a étudié l'ozonisation de l'indole (avec l'espoir que cette méthode de dégradation systématique permettrait peut-être d'étudier également la transposition récemment observée dans une série très voisine, au cours de recherches faisant intervenir des indolénines et les sels de « bases de Fischer » qui en dérivent. Cf. *Comptes rendus*, 28 mars 1955, **240**, 1426-1428.)

M. Prévost. — L'addition de O_3 au cyclo-octatétraène étant monomoléculaire, on peut admettre, comme phase lente, la saturation d'une seule liaison éthylénique et voir là un processus hétérolytique laissant, au moment où le mono-ozonide prend la structure pentagonale, une forme partiellement activée :

Cette forme peut, soit réagir sur 3 nouvelles molécules d'ozone, soit le faire après une désactivation en triène conjugué; elle peut aussi se cycliser *sans tension* en cycle hydrobenzénique, ce qui mène ultérieurement au résultat trouvé par le Professeur Wibaut.

Or, j'ai pu observer une telle cyclisation de l'ion mésomère

$$\overset{\varepsilon+}{CH_2} - \overset{\varepsilon-}{CH} = \overset{\varepsilon+}{CH} = \overset{\varepsilon-}{CH} - \overset{\varepsilon+}{CH} - \overset{\varepsilon-}{CH_2}$$

provenant de la déshydratation de l'alcool

$$CH_3 - CH = CH - CHOH - CH = CH_2$$

laquelle engendre exclusivement le dihydrobenzène.

Si cette hypothèse est exacte, il n'y a aucune raison d'envisager une forme isomère du cyclooctatétraène, une forme unique expliquant la qualité du résultat.

Réponses de M. Wibaut :

Réponse à M. Delépine. — Nous n'avons pas déterminé la quantité d'eau oxygénée présente dans le produit de la réaction qui est formé par hydrolyse des ozonides. Cependant, dans quelques cas nous avons déterminé combien d'oxygène est présent sous forme de peroxyde dans le produit de la réaction obtenu par ozonisation. Cette teneur en oxygène sous forme de peroxyde est plus faible que correspondrait à la quantité d'ozone entrée en réaction. Par conséquent il s'ensuit qu'une ozonide primordialement formée peut subir une transformation qui donne lieu à la formation de produits n'ayant pas le caractère de peroxydes.

Réponse à M. Rumpf. — Nos études cinétiques ont montré que la réaction entre l'ozone et le benzène donne lieu à la formation primordiale d'un mono-ozonide. Celle-ci ne contient plus le cycle aromatique et la distance entre deux atomes de carbone qui se trouvaient originairement aux positions *para* est devenue plus grande. Il ne peut donc se faire une liaison entre ces atomes de carbone, de sorte que la mono-ozonide formée primordialement ne peut pas être dérivée d'une structure de Dewar.

L'ozonisation de l'indole n'a pas encore été étudiée par nous; cette étude pourrait être d'importance étant donné les résultats intéressants obtenus par M. RUMPF dans l'ozonisation des indolénines.

Réponse à M. PRÉVOST. — Le schéma proposé par M. PRÉVOST pour la réaction de l'ozone avec le cyclo-octatétraène peut en effet rendre compte des résultats expérimentaux obtenus par nous. D'autres réactions du cyclo-octatétraène, par exemple avec le chlore, peuvent également être expliquées selon le schéma de M. PRÉVOST. Si l'on admet ce schéma, il n'est pas nécessaire d'envisager une forme isomère du cyclo-octatétraène, comme M. PRÉVOST le fait remarquer à juste titre. Nos expériences ne permettent pas de décider la question de savoir si l'ozonisation se fait selon le schéma proposé par M. PRÉVOST ou selon le nôtre.

N° 19. — LA VITESSE DE DISSOLUTION DU NICKEL DANS L'ACIDE NITRIQUE

par T. G. Owe BERG

[Avesta, Suède.]

(Manuscrit reçu le 15-9-54.)

SOMMAIRE

La vitesse de dissolution du nickel dans l'acide nitrique a été mesurée à 0, 15, 25, 35, 45, 55 et 65° C pour des concentrations comprises entre 0,25 N et 14,5 N. Au-dessous de 3,5 N, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Au-dessus de 9 N, les résultats sont très complexes et difficilement reproductibles.

1. INTRODUCTION.

Après plusieurs essais non reproductibles d'étude de la dissolution du nickel dans l'acide nitrique, nous avons repris les mesures avec des tôles fabriqués par la Mond Nickel Company, London, et pu observer la variation de la vitesse de dissolution du métal en fonction de la concentration en acide nitrique : pour le nickel, comme pour les alliages fer-chrome, la vitesse de dissolution dans l'acide nitrique assez dilué, au-dessous de 3,35 N, est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'acide. Le nickel et les alliages fer-chrome ayant ce trait caractéristique en commun, il est naturel de leur attribuer le même mécanisme de dissolution qui n'est qu'un cas particulier d'un mécanisme général de dissolution dans l'acide nitrique.

Bien que ce mécanisme soit typique pour le nickel, le nickel ressemble dans certaines conditions d'essai, soit au fer, soit au cuivre. En effet, d'après Veley (1), le nickel se dissout au-dessus de 30° par le même mécanisme que le cuivre. Il faut donc envisager des mécanismes de dissolution différents selon les dodomaines de température et de concentration de l'acide. De plus, il arrive souvent, que la vitesse de dissolution du nickel varie au cours d'une expérience de telle manière qu'il faut aussi envisager des mécanismes de dissolution différents au cours de la même expérience.

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Les matériaux employés dans les expériences ont les compositions suivantes (tableau I) :

Tableau I.

			Fe	Cu	C	Si	Mg
			—	—	—	—	—
tôle Ni	série	I	Inconnu.	Semblable à II.			
—	—	II	0,75 %	0,06 %	0,03 %		
—	—	III	0,31 %	0,15 %	0,015 %	0,12 %	0,10 %

Les traitements thermiques sont inconnus.

Toutes les éprouvettes d'une série ont été découpées dans la même tôle. Les éprouvettes des séries I et II mesuraient 1 × 10 × 60 mm, celles de la série III mesuraient 1 × 10 × 30 mm, ce qui correspond à une surface totale de 15 et 7 cm² environ. L'éprouvette était suspendue dans la solution par un fil de Saran.

L'éprouvette était décapée dans HNO_3 9 N, puis rincée dans de l'eau distillée immédiatement avant l'immersion dans la solution d'essai.

A intervalles réguliers, on a prélevé à la pipette des échantillons pour un dosage colorimétrique du nickel par la diméthylglyoxime. Pour compenser la diminution de volume de la solution due au prélèvement fait pour le dosage, on ajoutait un volume égal de solution fraîche.

Dans la série I on a également employé un autre procédé : on laissait tomber l'éprouvette au fond du flacon dans lequel elle restait étendue horizontalement pendant un certain temps. Puis après un certain temps, on la transportait dans une solution fraiche. La quantité totale de métal dissous dans chaque solution était déterminée par dosage. Afin que l'éprouvette ne soit pas en contact avec l'air pendant le transport, elle était d'abord placée dans un bécher de 100 cm³ plongée dans la solution, au-dessous de la surface de la solution, et puis transportée du bécher dans la solution fraîche avec les mêmes précautions.

Les solutions d'expérience étaient obtenues en diluant de l'acide nitrique commercial de poids spécifique 1,40. Le mélange était porté à l'ébullition pour éliminer l'oxygène dissous. Pendant le refroidissement ainsi que pendant toute l'expérience, on faisait passer de l'azote purifié dans la solution. On n'a observé aucune différence entre les résultats obtenus avec des acides d'origine différente. Le volume de la solution d'expérience était d'environ 2 litres.

La concentration c en molécules-gramme par litre a été déterminée par titrage à la température ambiante.

Le flacon d'essai était immergé dans un bain-marie à thermostat, sauf dans les expériences de transfert (série I), dans lesquelles la solution d'essai était à la température ambiante (20 à 22°).

Des expériences nombreuses avec et sans agitation de la solution ont montré que l'agitation n'a aucun effet appréciable sur la vitesse de dissolution. Cependant, la dispersion des résultats est plus faible avec que sans agitation. Après cette constatation, les expériences pour la série III ont été faites avec agitation. Les expériences pour la série I ont toutes été faites sans agitation.

L'objet de l'essai est la détermination de la vitesse de dissolution v en mg/cm²h. Mais comme dans les recherches précédentes nous mesurons la quantité w en mg de métal présent dans la solution en fonction du temps d'immersion t. Pour déterminer v à partir de w, il faut d'abord admettre que v est constante en tous points de la surface. Si F est la surface totale de l'éprouvette

$$v = \frac{d}{dt}\frac{W}{F} \qquad (1)$$

et v est la pente de la courbe donnant $\frac{w}{F}$ en fonction de t.

Nous aurons à faire à deux types fondamentaux de courbe de dissolution, type à pente constante et type à pente continuellement décroissante à partir du début de l'expérience. Dans le premier cas, v est la pente de la partie linéaire de la courbe de dissolution. Dans le deuxième v_0 est la pente de la courbe de dissolution au début de l'essai.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

La plupart des courbes de dissolution de la série III sont linéaires au début de l'essai. Mais nous avons aussi trouvé des courbes, dont la pente tend vers une constante, soit dès le début de l'expérience, soit après une partie initiale à pente décroissante. Sans agitation, en particulier dans la série I, la courbe de dissolution commence par une partie à pente décroissante et finit par une partie linéaire. La pente de cette partie linéaire est la même que celle de la courbe qui est linéaire dès le début de l'expérience. Cela semble indiquer que les deux types de courbe ne diffèrent que par la vitesse du passage de l'état initial à l'état stationnaire.

Mais les courbes non linéaires présentent aussi des caractéristiques qui indiquent deux modes de dissolution, l'un au début et l'autre à la fin de l'expérience. Ce phénomène étant d'une grande importance non seulement pour l'interprétation mais aussi pour la présentation des résultats en général, y compris les courbes à pente constante dès le début de l'essai, nous examinerons d'abord quelques cas typiques des courbes de dissolution non linéaires avant de chercher des relations entre la vitesse de dissolution et la concentration et la température de l'acide.

Dans la série III avec agitation et aux faibles concentrations les courbes sont, en général, linéaires dès le début. Mais il arrive aussi que la courbe a l'allure que présente la figure 1. L'éprouvette se

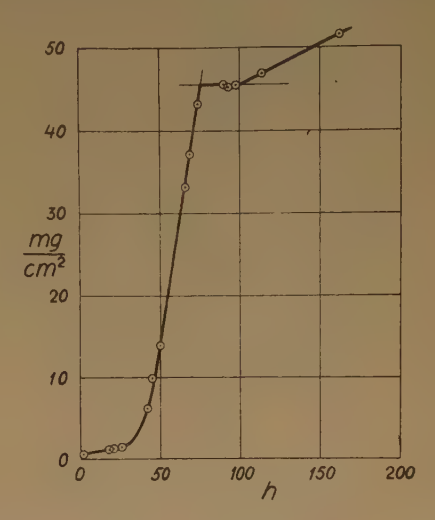


Fig. 1. — Courbe de dissolution à 25°, $c = 0,25$. Série III, solution agitée (n° 2874).

dissout lentement au début, puis très rapidement et finit par devenir presque passive. Des courbes semblables ont été rencontrées à 0°, 15° et 25° mais pas aux températures plus élevées et pour $c = 0,25$, $c = 0,5$ et $c = 1$ seulement. La fréquence de ce type de courbe est illustrée par le tableau II.

TABLEAU II.

	0°			15°			25°		
c	0,25	0,5	1	0,25	0,5	1	0,25	0,5	1
N	2	2	2	2	2	2	4	6	6
N_1	0	0	0	0	2	2	0	6	4
N_2	2	2	2	2	0	0	4	0	2

Dans le tableau II, N est le nombre total des expériences, N_1 le nombre des courbes à pente constante et N_2 le nombre des courbes à pente variable.

Les expériences avec la série III ont été faites par couples. Les pentes des courbes obtenues à 25°, $c = 0{,}5$, sont $v = 2{,}95$ $v = 2{,}96$; $v = 3{,}71$ et $v = 4{,}22$; $v = 1{,}41$ et $v = 1{,}04$. La courbe de la figure 17 donne $v = 3{,}0$.

D'après ces résultats il faut conclure qu'il y a, dans ce domaine, au moins deux modes de dissolution, à savoir une dissolution lente et une dissolution rapide. En effet, les éprouvettes pour $v = 1{,}41$ et $v = 1{,}04$ n'ont pas été uniformément corrodées, tandis que pour $v = 2{,}95$ et $v = 2{,}96$ elles ont été uniformément corrodées. Ces deux modes de dissolution semblent pouvoir se produire simultanément sur des parties différentes de la surface. La figure 2

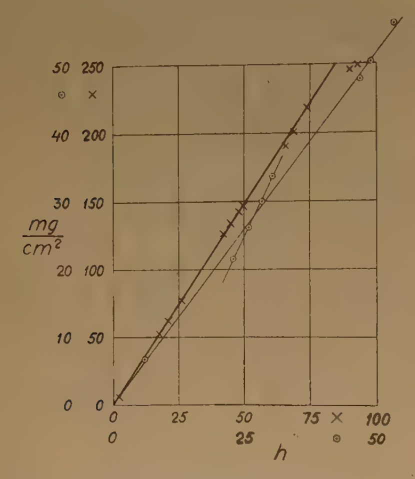


Fig. 2. — Courbes de dissolution à 25°, $c = 0{,}5$. Série III, solution agitée (⊙ n° 2875, × n° 3019).

donne les courbes correspondant à $v = 2{,}95$ (n° 2875) et à $v = 1{,}04$ (n° 3019). Les points de la courbe n° 3019 indiquent une pente plus grande entre 20 et 30 h que la pente moyenne, à savoir $v = 1{,}55$.

Pour interpréter les résultats il faut tenir compte de ce phénomène. En particulier, les valeurs extrêmes de v ont seules quelque signification, tandis que les valeurs moyennes n'en ont pas. Ce point est illustré par la courbe de v en fonction de $\sqrt{c}$ à 45° sur la figure 18, où, pour $c = 1$, il y a deux points près de la courbe tracée et quatre points beaucoup plus bas. Dans ce cas comme à 25°, $c = 0{,}5$, toutes les courbes sont linéaires dès le début. Pour cette raison nous avons refait les expériences qui ont donné des valeurs de v absurdement petites jusqu'à ce qu'une valeur de v jugée raisonnable ait été obtenue.

Dans la série III les mesures pour $c = 2$, $c = 3$ et $c = 3{,}2$ ne présentent rien de remarquable, la pente étant constante dès le début. A 25° nous avons trouvé un type de courbe spécifique des concentrations plus élevées, pour deux des six essais à $c = 3{,}2$

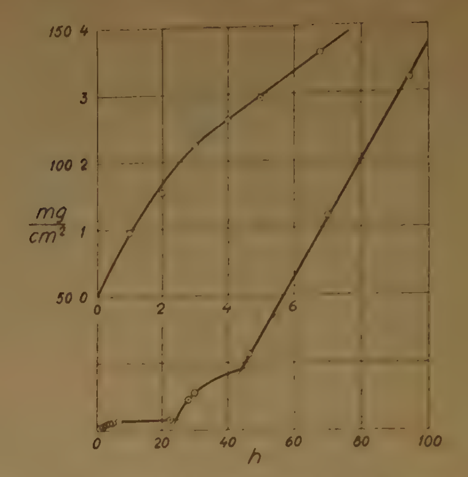


Fig. 3. — Courbe de dissolution à 25°, $c = 3{,}5$. Série III, solution agitée (n° 2653).

déjà (fig. 3). La fréquence de ce type de courbe est illustrée par le tableau III.

Tableau III.

c	3,2	3,5	4	5	6	7	8	9
N	6	8	4	5	6	4	6	4
N_1	4	4	4	5	2	2	4	2
N_3	2	4	0	0	4	2	2	2

Dans le tableau III, N est le nombre total des essais, N_1 le nombre de courbes à pente constante et N_3 le nombre de courbes à pente variable.

A partir de $c = 10$ les courbes sont linéaires dès le début.

Une courbe d'aspect particulier a été obtenue pour $c = 7{,}5$. Les résultats des quatre essais ont été portés sur la figure 4.

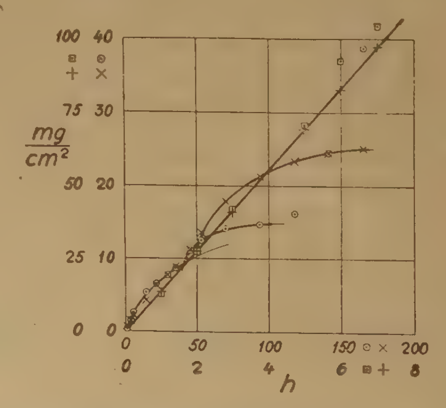


Fig. 4. — Courbes de dissolution à 25°, $c = 7{,}5$. Série III, solution agitée (⊙ n° 2912, × n° 2911, ⊡ n° 3038, + n° 3039).

Les formes différentes des courbes des figures 3 et 4 présentent un intérêt particulier, parce que le degré de dissociation α de l'acide est $\alpha = 1$ pour $c < 3,35$, $\alpha = 2(1-\alpha)$ pour $c = 7,16$ et $\alpha = 1 - \alpha$ pour $c = 8,85$[2]. Dans le domaine $(1-\alpha) < \alpha < 1$ les molécules HNO_3 non dissociées semblent passiver le nickel au début de l'essai, puis, après quelque temps, l'activer. Le fer est passivé pour $c > 7,16$ dans l'acide non agité et pour $(1-\alpha) > \alpha$ dans l'acide agité.

A 0° nous n'avons trouvé que des courbes linéaires, sauf pour $c = 9$ et $c = 10$ pour lesquelles la pente décroît continuellement et l'éprouvette devient passive après 100 h environ. A 15° nous avons obtenu cette courbe pour $c = 8$ et la courbe n° 2911 (fig. 4) pour $c = 9$.

Aux températures élevées les courbes sont différentes de celles obtenues aux basses températures. La courbe de la figure 3 n'a été trouvée qu'à 25°. Au-dessus de 25° les courbes non linéaires correspondant à celle de la figure 3 commencent, soit par une partie linéaire avec faible pente, soit par une partie de pente continuellement croissante. Ces types de courbes sont la règle pour $8 \leqslant c \leqslant 9$ à 35 et 45°. A 55 et 65° nous l'avons trouvé pour $6 \leqslant c \leqslant 9$ et même pour $c = 11$ à 55°.

Ce que nous venons de dire au sujet du domaine de $c \leqslant 1$ s'applique également au domaine $c > 3$: au début, dissolution lente qui passe progressivement à une dissolution rapide. Le passage du processus initial au processus final peut être si lent que l'état stationnaire à dissolution rapide n'est pas atteint avant que toute l'éprouvette soit consommée. Il peut aussi arriver qu'une partie de la surface reste dans un état intermédiaire. Pour ces raisons les vitesses de dissolution mesurées sont comprises entre deux limites.

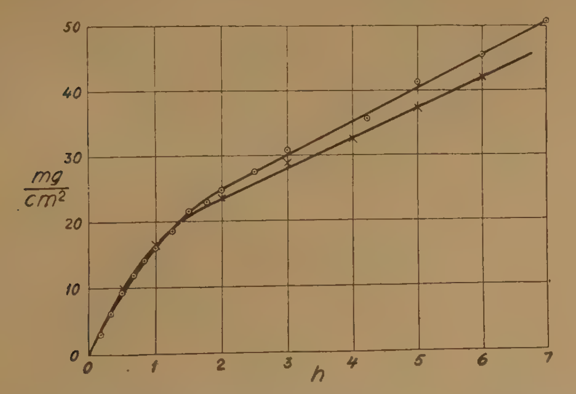


Fig. 5. — Courbes de dissolution à 21°, $c = 3$. Série I, solution non agitée. ⊙ méthode ordinaire, × avec transfert de l'éprouvette.

Les courbes présentées sur la figure 5 sont typiques pour la série I. Les deux courbes ont été obtenues à 21° sans agitation de la solution, l'une par la méthode de transfert, l'autre par la méthode ordinaire. Les deux courbes ont la même forme, ce qui montre que la décroissance de la pente n'a rien à faire avec la saturation de la solution en un des produits de la réaction.

Il est intéressant de comparer ces courbes avec celles qui ont été obtenues par la méthode ordinaire avec la même tôle de nickel dans l'acide sulfurique à 9,2°, 21,2° et 30,2° pour $c = 7,5$. Ces courbes sont tracées en fonction du temps d'immersion t sur la figure 6

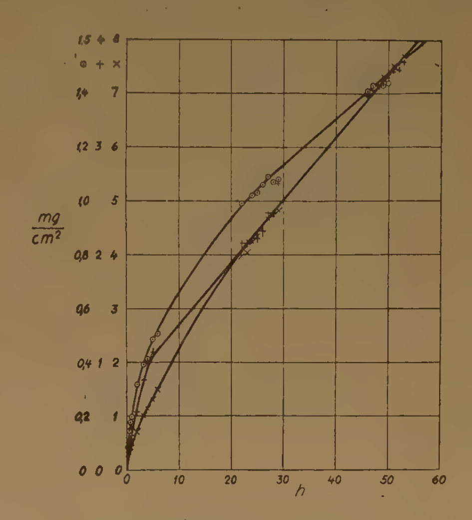


Fig. 6. — Courbes de dissolution dans l'acide sulfurique non agité à 9,2° (⊙), 21,2° (+) et 30,2° (×), $c = 7,5$. Même tôle que dans la série I.

et en fonction de $\sqrt{t}$ sur la figure 7. La courbe à 9,2° semble vraiment parabolique, tandis que les

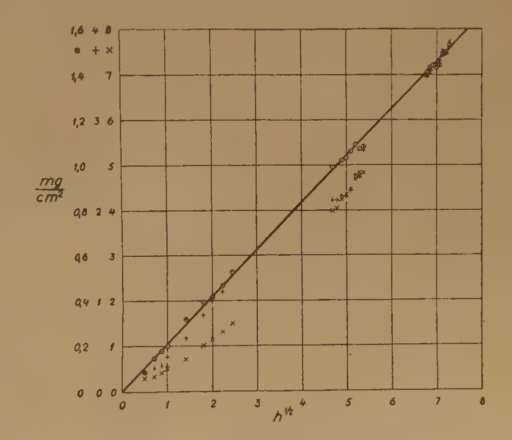


Fig. 7. — Données de la figure 6 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion

autres courbes tendent vers des droites. Aussi, si nous essayons de représenter celles-ci par des

droites (fig. 7), ces droites ne passent pas par l'origine. Le même phénomène se retrouve pour le nickel dans l'acide chlorhydrique. Mais les vitesses de dissolution dans cet acide sont beaucoup plus faibles que dans l'acide nitrique.

La figure 8 présente les mêmes résultats que la figure 5, mais en fonction de $\sqrt{t}$. L'une d'elle passe

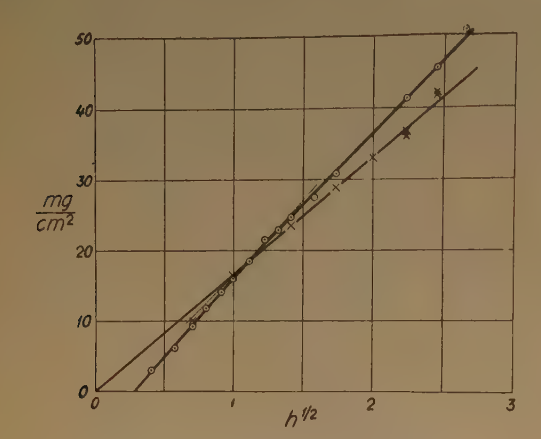


Fig. 8. — Données de la figure 5 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion.

par l'origine, tandis que l'autre n'y passe pas. En général, les données ne permettent une représentation linéaires en fonction de $\sqrt{t}$ que dans un intervalle limité de t et les lignes droites ne passent pas par l'origine.

Or, suivant la méthode de représentation utilisée pour le fer dans l'acide nitrique ([3]), nous avons considéré les courbes de la figure 5 comme des courbes de saturation. Si x est la concentration du nickel dissous dans l'acide et x_0 sa valeur de saturation, nous aurons :

$$x = x_0(1 - e^{-kt}), \qquad (2)$$

k étant une constante. En choisissant une valeur quelconque pour x_0 on calcule k en fonction de t à partir des valeurs de x observées. Si x_0 a été choisi convenablement k, doit être une constante. En fait, la constance de k n'est que médiocre.

La dérivée de (2) à $t = 0$ donne v_0,

$$v_0 = \frac{V}{F} k x_0, \qquad (3)$$

V étant le volume de la solution d'expérience et F la surface de l'éprouvette.

Pour le fer dans l'acide nitrique la précision était beaucoup plus grande. Nous avons constaté que x_0 est indépendant de la température, du volume V et de la quantité du fer dissous et qu'il est proportionel à F ([3]).

Les résultats des calculs pour le nickel sont portés sur les figures 9, 10 et 11. Bien que la dispersion

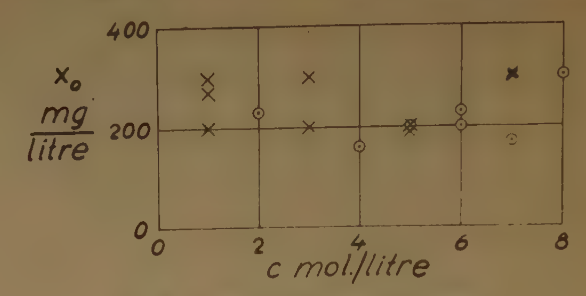


Fig. 9. — $x_0 = f(c)$, série I, ⊙ avec, × sans agitation de la solution.

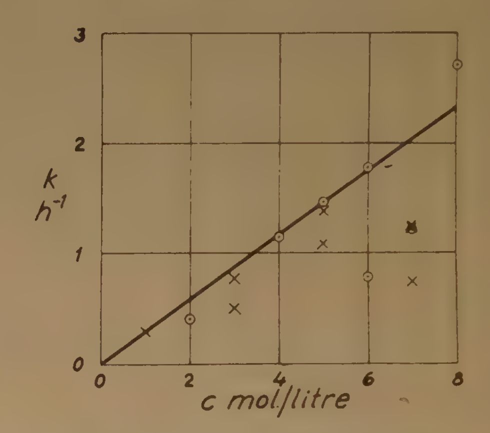


Fig. 10. — $k = f(c)$, série I, ⊙ avec, × sans agitation de la solution. 21°.

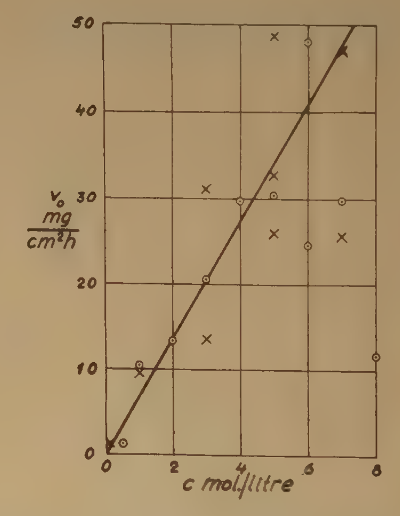


Fig. 11. — $v_0 = f(c)$ à 21°. Série I, ⊙ avec, × sans agitation de la solution.

des résultats soit très grande nous pouvons conclure que x_0 est indépendant de c dans tout le domaine

jusqu'à $c = 8$, soit $x_0 = 200$, que v_0 est une fonction linéaire de c, selon la relation :

$$v_0 = 7\,c \tag{4}$$

à 21° et que k est une fonction linéaire de c, à 21° :

$$k = 0{,}29\,c \tag{5}$$

Pour le fer nous avons trouvé un domaine où x_0 est constant : $x_0 = 1\,100$. Mais pour le fer la valeur

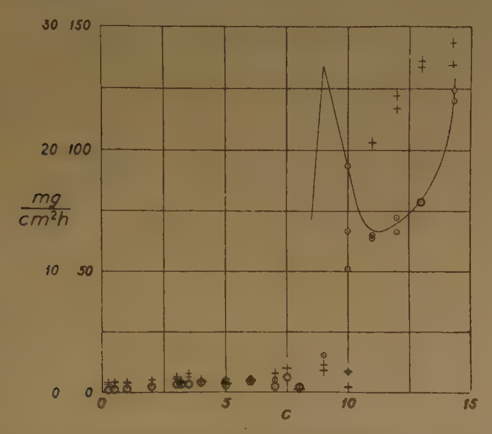


Fig. 12. — $v = f(c)$, série III, solution agitée. + 0°, ⊙ 15°.

de F était la moitié de celle que l'on a obtenue pour le nickel. Alors, pour une même surface de l'éprouvette,

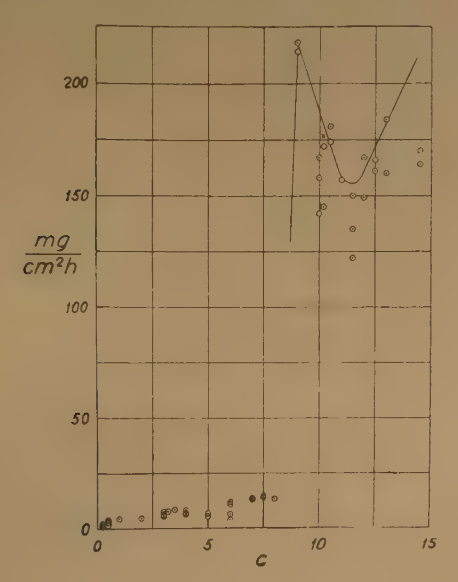


Fig. 13. — $v = f(c)$ à 25°, série III, solution agitée.

x_0 pour le nickel est environ 9 % de x_0 pour le fer. Cependant, au-dessus de $c = 3{,}35$, x_0 pour le fer croît avec c selon la formule

$$x_0 = 1\,100 + 1\,160\sqrt{c(1-\alpha)} \tag{6}$$

tandis que, pour le nickel, x_0 reste constant pour toutes les concentrations.

Dans la série III les courbes de ce type sont trop rares et l'étendue de la partie curviligne trop petite pour permettre le calcul de x_0, k et v_0.

Les vitesses de dissolution v obtenues dans la série III sont portées sur les figures 12-15 en fonction de c.

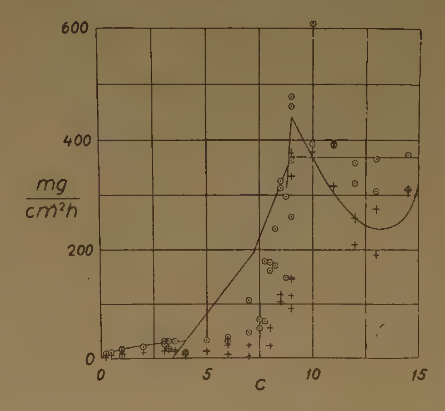


Fig. 14. — $v = f(c)$, série III, solution agitée. + 35°, ⊙ 45°.

Quant à la variation de v avec c, il faut distinguer trois domaines : à partir des faibles concentrations v croît d'abord plus lentement que c, puis plus vite

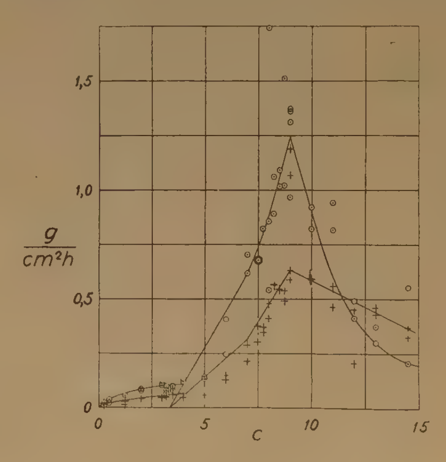


Fig. 15. — $v = f(c)$, série III, solution agitée. + 55°, ⊙ 65°.

que c et passe par un maximun aigu pour $c = 9$. Au-dessus de $c = 9$, v varie avec c d'une manière qui dépend de la température. Le maximum pour $c = 9$ a été trouvé à 25° et audessus. Le fait qu'il n'a pas été trouvé à 15° et à 0° n'exclut pas son existence à ces températures. Cependant, les données à 0° indiquent soit un mécanisme différent de celui qui a lieu aux températures plus élevées, soit que la dissolution n'a pas atteint la limite des grandes vitesses pendant la durée de l'expérience. Dans ce qui suit nous faisons abstraction des données à 0°,

Les figures 16-20 donnent v en fonction de $\sqrt{c}$. Les droites portées sur ces figures ont été tracées compte tenu des considérations précédentes (vitesse mesurée pouvant être trop petite et effet des molécules HNO_3 non dissociées qui commencent à apparaitre à $c = 3,35$). En principe, l'état stationnaire doit être atteint avec une rapidité croissante avec la température et avec la concentration. D'autre part il faut s'attendre à un effet particulier des molécules HNO_3 non dissociées, soit un effet passivant comme pour le fer et les alliages fer-chrome, soit un effet activant comme pour le cuivre. Ces considérations montrent qu'on doit attribuer une importance particulière aux mesures faites pour $c = 3,0$ et $c = 3,2$.

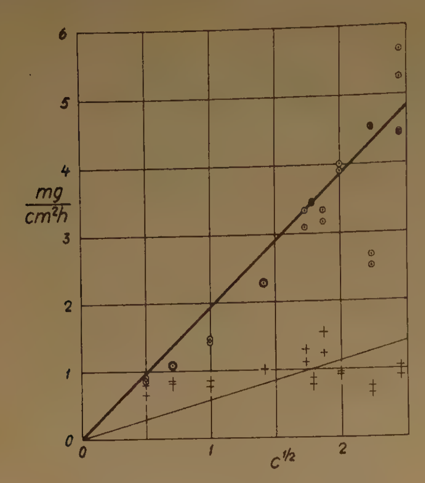


Fig. 16. — $v = f(\sqrt{c})$, série III, solution agitée. + 0°, ⊙ 15°.

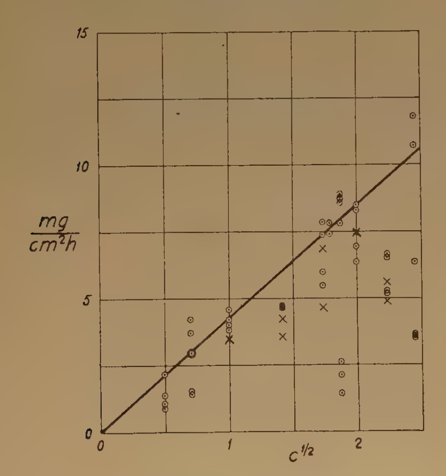


Fig. 17. — $v = f(\sqrt{c})$ à 25°, série III. ⊙ avec, × sans agitation de la solution.

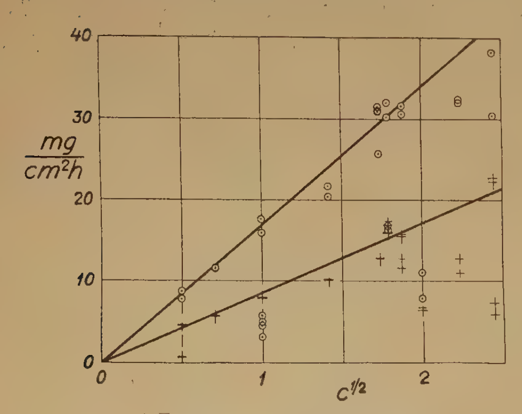


Fig. 18. — $v = f(\sqrt{c})$, série III, solution agitée. + 35°, ⊙ 45°.

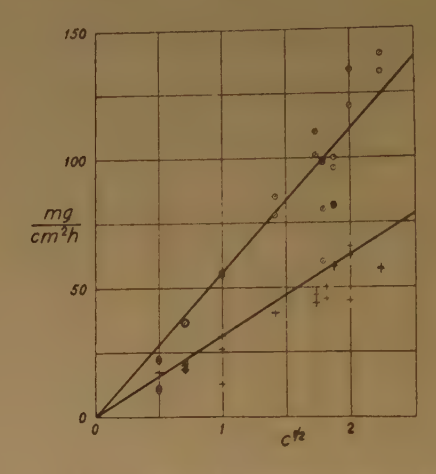


Fig. 19. — $v = f(\sqrt{c})$, série III, solution agitée. + 55°, ⊙ 65°.

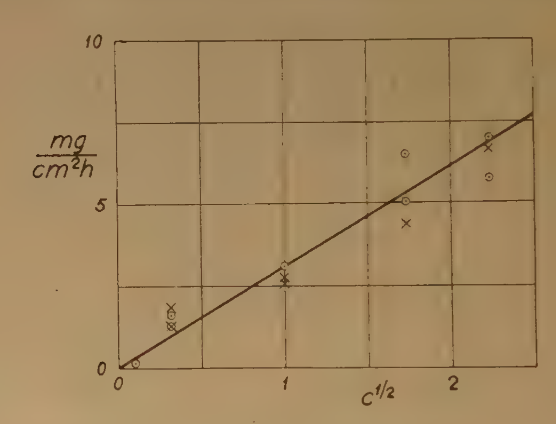


Fig. 20. — $v = f(\sqrt{c})$, à 21°, série I. ⊙ avec, x sans agitation de la solution.

En examinant les données de ce point de vue on arrive à la conclusion que v est proportionnel à $\sqrt{c}$. Ce résultat est à rapprocher des résultats obtenus avec les alliages fer-chrome mais dans le cas des alliages la dispersion des résultats est plus faible. La précision de la localisation de la ligne droite est

diminuée par la dispersion des résultats. Cependant, si la formule

$$v = k_1\sqrt{c}$$

représente les résultats, on peut montrer que $ln \frac{k_1}{\sqrt{T}}$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$ (fig. 21). La pente de cette droite donne

$$E_1 = 12{,}57 \ k\text{cal/mol.} \qquad (8)$$

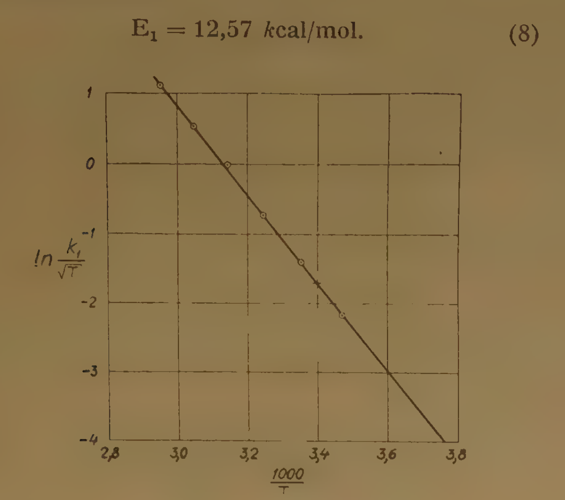


Fig. 21. — $ln \frac{k_1}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. ⊙ série III, + série I.

pour l'énergie d'activation dans ce domaine. La dispersion des points sur la figure 21 est assez petite pour qu'on puisse regarder la formule (9) comme valable. La droite tracée (fig. 16) pour les données à 0° a été déterminée d'après la figure 21. Nous avons aussi porté sur la figure 21 le point obtenu d'après les mesures à 21° dans la série I sans agitation. L'écart étant imperceptible, il s'en suit que la vitesse de dissolution est la même dans les deux séries, c'est-à-dire pour les deux tôles et indépendamment de l'agitation. Les valeurs de k_1 sont portées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

°C	$\frac{1000}{T}$	$ln\sqrt{T}$	k_1	$ln \frac{k_1}{\sqrt{T}}$	k_2	$ln \frac{k_2}{\sqrt{T}}$
0	3,660	2,805	(0,58)	(—3,360)	—	—
15	3,470	2,832	1,93	—2,174	—	—
25	3,353	2,849	4,25	—1,402	—	—
35	3,245	2,865	8,50	—0,726	—	—
45	3,143	2,881	16,4	—0,009	80	1,501
55	3,047	2,897	31,0	+ 0,537	138	2,030
65	2,957	2,912	56,0	+ 1,113	267	2,675
21	3,399	2,837	3,10 (*)	—1,706	(14,8) (**)	(—0,143)

(*) série I sans agitation de la solution
(**) série I, v_0.

La grande dispersion des mesures pour la série I au-dessus de $c = 3$ empêche la représentation et l'interprétation des essais. Pour cette raison nous avons étudié ce domaine particulièrement pour la série II. Les résultats à 20° avec agitation de la solution ont été portés sur la figure 22. L'enveloppe

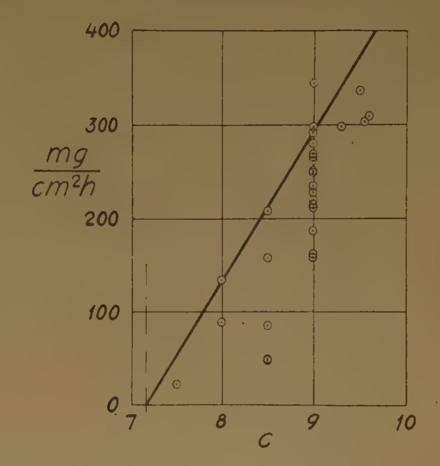


Fig. 22. — $v = f(c)$ à 20°, série II, solution agitée.

des données est une droite qui coupe l'axe des abscisses pour $c = 7{,}16$. L'équation de cette droite est

$$v = 160\,(c - 7{,}16) \qquad (9)$$

On a étendu les mesures jusqu'à 70° sans trouver aucun diminution de la dispersion des mesures.

De nombreux essais à des vitesses d'agitation différentes n'ont montré aucune relation entre l'agitation et la vitesse de dissolution.

Le résultat le plus intéressant de cette série c'est que le nickel se passive pour $c = 10$ et au-dessus dans tous les essais et souvent au-dessous de $c = 10$, même à $c = 9$. A cet égard le nickel ressemble au fer dans l'acide agité. La limite de la passivation est indépendante de la température. Il est remarquable que cette passivation aux concentrations élevées n'ait été observée dans aucun cas dans la série III, mais seulement dans les séries I et II. Cependant, la tendance à la passivation existe aussi dans la série III. En effet, sans agitation de la solution, l'éprouvette dans l'acide à $c = 10$ à 25° se dissout et se passive périodiquement environ quatre fois par minute.

Dans la série III les vitesses de dissolution dans le domaine au-dessous de $c = 9$ n'atteignent pas le niveau de la série II. L'allure des courbes sur les figures 14 et 15, abstraction faite de quelques points extrêmement hauts, semblent indiquer une tendance vers le niveau de la série II, suggèrent la représentation des données en fonction de $c(1 - \alpha)$. Cette représen-

tation a été faite pour la figure 23. Les données à 55

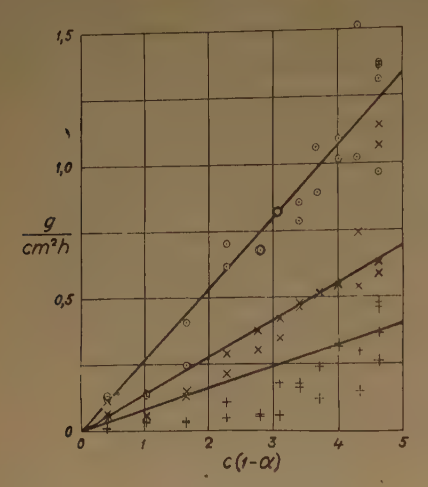


Fig. 23. — $v = f(c(l - \alpha))$ à 45° (+), 55° (×) et 65° (⊙) pour la série III.

et 65° semblent se placer près des droites tracées sur la figure. Aux faibles concentrations les points tombent au-dessous de ces droites. Nous avons aussi tracé une droite pour 45° en admettant que les données tendent vers cette droite aux concentrations élevées.

Les coefficients k_2 de la formule

$$v = k_2\, c(1 - \alpha) \qquad (10)$$

ont été portés dans le tableau IV et sur la figure 24 en fonction de $\frac{1}{T}$. La pente de la ligne droite tracée

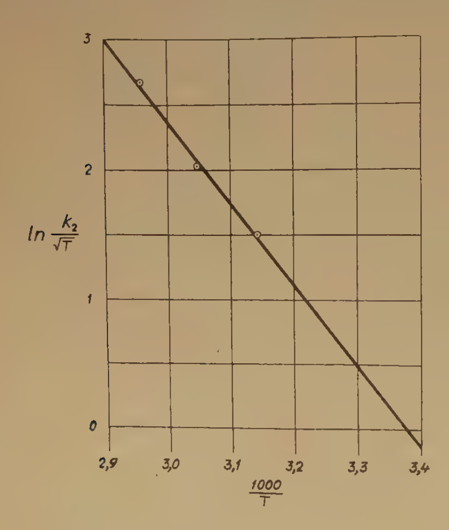


Fig. 24. — $ln \frac{k_2}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

sur cette figure correspond à une énergie d'activation de

$$E_2 = 12{,}49 \text{ Kcal/mol.} \qquad (11)$$

c'est-à-dire la valeur trouvée dans le domaine de la validité de la formule (7). Nous en concluons que la dissolution est gouvernée par le même processus dans les deux cas, à savoir l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé.

L'extrapolation à 21° donne $k_2 = 14{,}8$, ce qui est à peu près le double du coefficient de la formule (4) pour v_0.

Pour interpréter la formule empirique (9) nous la mettons dans la forme

$$v = kcf(\alpha) \qquad (12)$$

Or, l'écart de la dormule

$$v = 60\, c[2(1 - \alpha) - \alpha] \qquad (13)$$

de la droite sur la figure 22 est plus petit que l'épaisseur de la ligne. La formule (13) permet une interprétation simple.

Si le nickel se dissolvait avec la même vitesse que le cuivre, la vitesse de dissolution à 20°, compte tenu des poids atomiques, était

$$v = 126\, c(1 - \alpha) \qquad (14)$$

Cette formule ressemble à la formule (13) en ce que chaque molécules $OH.NO_2$ adsorbée dissout un atome du métal. Mais elles diffèrent en ce que les molécules $H.NO_3$ adsorbées réduisent la vitesse de dissolution.

***

L'interprétation détaillée des résultats sera faite dans un mémoire général sur la dissolution des métaux dans l'acide nitrique.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé de publier ce mémoire. Je tiens à remercier mes assistants en particulier M[lles] Katarina Lidén et Said Lagerholm et M. Janis Lauberts pour le travail expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **265**, 332.
(2) V. H. Veley. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1891, **A 182**, 279.
(3) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1953, 101, 273

N° 20. — LES VITESSES DE DISSOLUTION DU FER ET DES ALLIAGES FER-CHROME DANS L'ACIDE NITRIQUE

par T. G. Owe BERG

[*Avesta, Suède.*]

(*Manuscrit reçu le* 15-9-54.)

SOMMAIRE

Les vitesses de dissolution dans l'acide nitrique d'un acier doux à 0,12 % C et des alliages fer-chrome à $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 8 et 13 % de Cr ont été mesurées à 25, 35, 45, 55 et 65° et pour des concentrations comprises entre 0,25 N et 10 N. L'acier doux et les alliages à $\frac{1}{2}$, 1 et 2 % Cr se dissolvent, en principe, comme le fer Armco, le processus gouvernant la vitesse étant l'adsorption des réactifs. Pour les alliages à 4, 8 et 13 % de Cr la vitesse de dissolution est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'acide et l'énergie d'activation croît linéairement avec la teneur en chrome. La dissolution est gouvernée par le processus d'arrachement de l'hydrogène adsorbé et par un équilibre de réactions chimiques à la surface.

1. INTRODUCTION.

Les alliages fer-chrome à plus de 12 % de chrome sont d'un intérêt technique particulier parce que ce sont les alliages inoxydables les plus simples. Ils doivent leur importance technique au fait qu'ils ne se dissolvent dans l'acide nitrique qu'extrêmement lentement. A cet égard les aciers inoxydables plus complexes, tels que les alliages à 18 % de Cr et 8 % de Ni, ne diffèrent que peu de l'acier inoxydable à 12 % de Cr seulement. L'étude des alliages fer-chrome binaires dans l'acide nitrique doit donner des renseignements importants sur les aciers inoxydables et leur comportement dans des milieux oxydants en général.

Du point de vue de la corrosion, les aciers inoxydables sont des alliages de fer avec du chrome, du nickel, du molybdène et du cuivre. Nous avons commencé nos recherches par l'étude séparée de la cinétique de dissolution de chacun de ces éléments, non pas parce qu'on peut considérer pour la dissolution l'alliage comme un mélange de ses constituants mais parce que l'attaque des éléments doit être plus simples à étudier que celle de l'alliage. C'est ainsi que nous avons mesuré les vitesses de dissolution de Fe, Mo, Cu, Ni et Al dans l'acide nitrique et de Fe et Al dans l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas étudié la vitesse de dissolution de Cr seul.

Malheureusement, il a fallu faire ces mesures avec des alliages impurs, la teneur en carbone étant de l'ordre de 0,07 %. Cela suffit pour donner au fer sans chrome des propriétés différentes de celles du fer pur. Pour les teneurs élevées en chrome, on peut discerner les traits particuliers donnés à l'alliage par le chrome, et comment ces propriétés varient avec la teneur en chrome.

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Les compositions des alliages employés dans ces mesures sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Dénomination	Cr %	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Ni %	Cu %
Acier doux...	0,08	0,12	0,48	0,21	0,045	0,029	0,1	0,16
L 2409.......	0,44	0,05	0,07	0,04	0,023	0,081	0,08	0,15
L 2404.......	1,08	0,06	0,09	0,03	0,032	0,039	0,11	0,12
L 2405.......	1,96	0,06	0,13	0,06	0,036	0,035	0,12	0,12
L 2196.......	3,60	0,05	0,16	0,04	0,053	0,040	0,26	0,12
L 2185.......	7,6	0,06	0,41	0,07	0,054	0,044	0,25	0,15
V 5066.......	13,3	0,08	0,41	0,34	0,035	0,024	0,13	0,08

Toutes les éprouvettes d'un alliage donné ont été découpées dans la même tôle. Les tôles ont été laminés à chaud à 2 mm d'épaisseur, puis laminées à froid à 1 mm, puis recuites, rectifiées et polies. Les éprouvettes mesuraient 1 × 10 × 50 mm, ce qui correspond à une surface totale de 10 cm² environ.

L'éprouvette a été décapée dans H_2SO_4, 10 N, puis rincée dans H_2O, immédiatement avant l'immersion dans la solutiond'essai.

En général, le fer seul a été dosé et non les éléments alliés.

On a fait des expériences avec et sans agitation de la solution. Dans ce qui suit nous nous occuperons seulement des expériences avec agitation de la solution En principe, les vitesses de dissolution sans agitation ne diffèrent pas d'une manière appréciable de celles qui ont été obtenues avec agitation.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les courbes de dissolution (courbes donnant la quantité de métal dissous en fonction du temps d'immersion) sont, en général, linéaires ou à pente décroissante dès le début de l'essai. Aux concentrations élevées d'acide, la dissolution cesse après quelque temps plus ou moins brusquement. La limite de la passivation dépend de la teneur en chrome mais elle est indépendante de la température. Pour l'acier doux et les alliages L 2 409, L 2 405, L 2 404 et L 2 196, toutes les éprouvettes à toutes les températures ont été passivées pour $c = 8$ N mais non pour $c = 7$ N à l'exception près des alliages L 2 405, L 2 404 et L 2 196 les premiers tout à fait, le dernier presque passivé pour $c = 7$ N à 45°, mais non aux autres températures. A défaut d'expériences aux concentrations comprises entre $c = 7$ N et $c = 8$ N nous croyons que ces alliages sont passivées au-dessus de $c = 7{,}16$ N comme l'acier doux ou le fer Armco sans agitation de la solution (1). L'alliage L 2 185 est passivé pour $c = 3{,}5$ N et au-dessus,

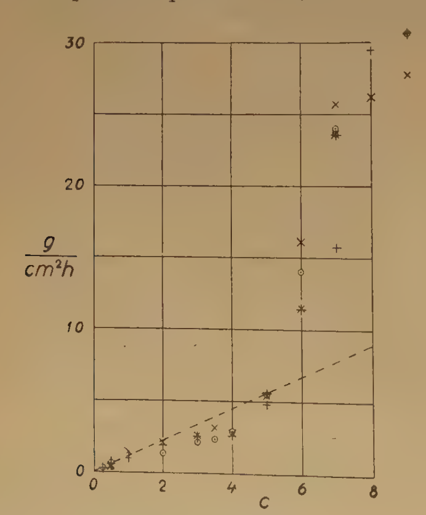


Fig. 1. — $v = f(c)$ à 65°. ⊙ L 2 409, × L 2 405, + L 2 404. La ligne droite pointillée est celle pour le fer Armco.

et non pas, à peu d'exceptions près, pour $c = 3$ N. L'alliage V 5 066 semble être passivé pour toutes les concentrations, même pour $c = 0{,}25$ N.

La dissolution de l'acier doux est essentiellement différente de celle du fer pur (fer Armco), surtout aux températures élevées. Les figures 1 et 2 montrent des courbes typiques pour l'acier doux et les alliages fer-chrome à faibles teneurs en chrome. Les droites pointillées

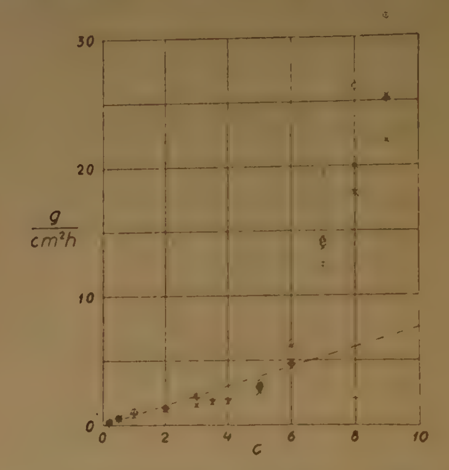


Fig. 2. — $v = f(c)$ à 55°. ⊙ L 2 409, × L 2 405, + L 2404. La ligne droite pointillée est celle pour le fer Armco.

tracées sur ces figures représentent les vitesses de dissolution du fer Armco. La vitesse de dissolution croît rapidement avec la concentration à partir de $c = 5$ N ou $c = 6$ N et arrive à des valeurs plusieurs fois plus élevées que celles obtenues pour le fer Armco. Ce phénomène n'a été observé avec agitation de l'acide qu'à 55° et 65°, mais à 21° déjà sans agitation de l'acide. Il est remarquable que ces grandes vitesses ne dépendent que peu de la température comme le montre la comparaison des données des figures 1 et 2.

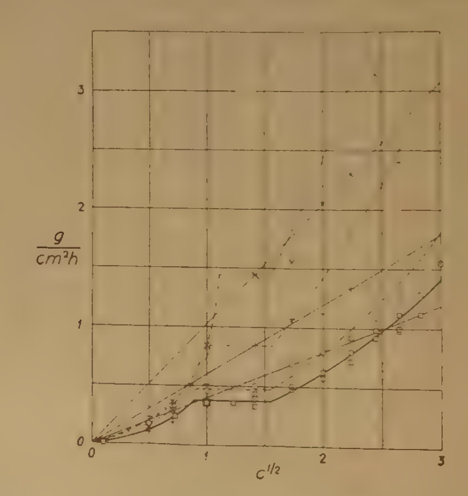


Fig. 3. — $v = f(\sqrt{c})$ pour le fer à carbon à 25° (⊙), 35° (+) et 45° (×) et pour le fer Armco à 21° (⊡).

La figure 3 présente les vitesses de dissolution de l'acier doux à 25, 35 et 45° en fonction de la racine

carrée de la concentration. Les droites en trait fin ont été tracées à travers les points expérimentaux en admettant que la vitesse de dissolution v est une fonction linéaire de $\sqrt{c}$. Il est évident que cette représentation ne s'applique pas aux résultats correspondant aux concentrations élevées, au-dessus de $c = 5$ N. La comparaison avec la courbe pour le fer Armco sur la même figure montre qu'elle ne s'applique pas aux faibles concentrations non plus. Les courbes pointillées ont été obtenues en utilisant les données comme pour le fer Armco à 21° : énergie d'activation expérimentale $E = 8{,}86$ kcal/mol pour $c > 2{,}4$ N et $E = 10{,}54$ kcal/mol pour $1\text{ N} < c < 2{,}4$ N (1). Dans ce dernier domaine v est indépendant de c pour le fer Armco à 21°. Nous voyons que les résultats pour l'acier doux à 25° sont plus voisins de la courbe pointillée à 25° que de la droite en traits fins. Pour les autres températures les courbes pointillées représentent les résultats au moins aussi bien que les droites. Cependant, les données tendent à tomber un peu au-dessous des courbes pointillées.

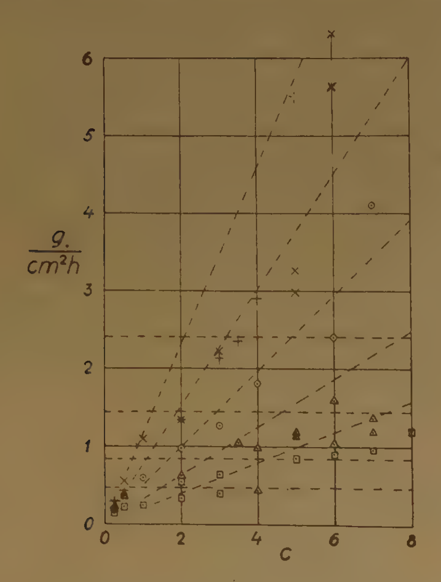


Fig. 4. — $v = f(c)$ pour L 2 409 à 25° (⊡), 35° (△), 45° (⊙), 55° (×) et 65° (+). Les niveaux indiqués par les lignes droites sont ceux pour le fer Armco à 25, 35, 45 et 55° et, pour les lignes inclinées, à 65°.

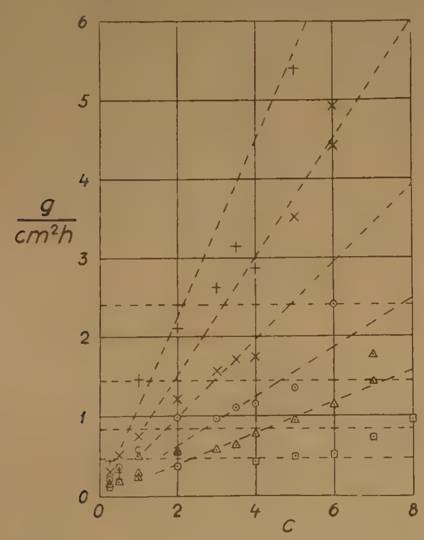


Fig. 5. — $v = f(c)$ pour L 2 405. Dénotations comme sur la figure 4.

Nous avons fait la même comparaison pour les alliages L 2 409, L 2 405 et L 2 404 (fig. 4, 5 et 6). Les droites obliques sont celles qui correspondent au fer Armco à 25, 35, 45, 55 et 65°. Les horizontales de la figure 3 correspondent, à 25, 35, 45 et 55°, à une vitesse constante de dissolution pour le fer Armco à 21°. Pour ne pas surcharger la figure déjà encombrée nous n'avons pas essayé de tracer des courbes reliant les points expérimentaux, ni même les températures. Une vitesse constante semble être obtenue à 25° pour les alliages L 2 405 et L 2 404 et à 35° pour l'alliage L 2 404. Cependant, le domaine où v est constant est déplacé vers des concentrations plus élevées par rapport au fer Armco.

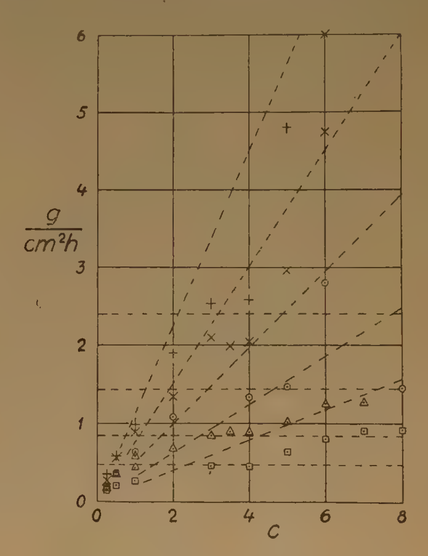


Fig. 6. — $v = f(c)$ pour L 2 404. Dénotations comme sur la figure 4.

La vitesse de dissolution est à peu près la même pour l'acier doux et pour les alliages L 2 409, L 2 405 et L 2 404. Aux faibles concentrations elle diffère peu de celle du fer Armco. Mais aux concentrations élevées elle croît rapidement au delà. Elle diffère de celle trouvée aux hautes teneurs en chrome parce qu'elle n'est pas proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'acide.

Les figures 7-12 montrent les vitesses de dissolution

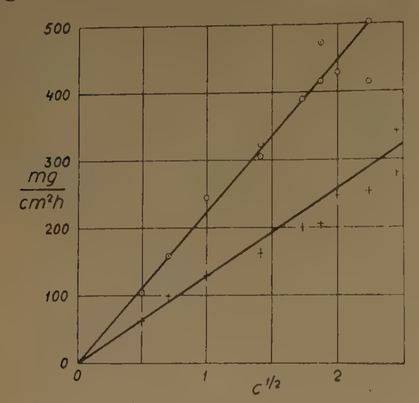


Fig. 7. — $v = f(\sqrt{c})$ pour L 2 196. + 25°, ⊙ 35°.

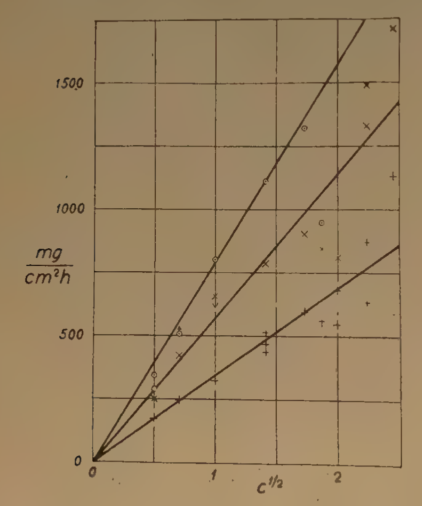


Fig. 8. — $v = f(\sqrt{c})$ pour L 2 196. + 45°, × 55°, ⊙ 65°.

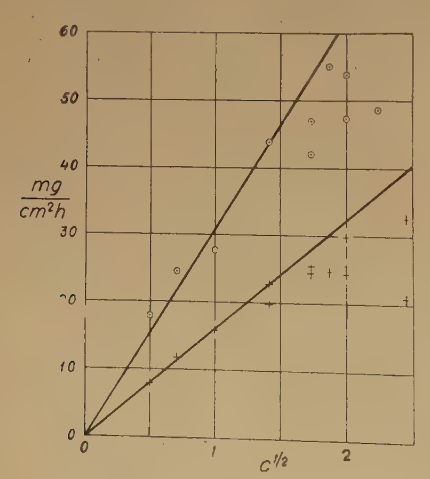


Fig. 9. — $v = f(\sqrt{c})$ pour L 2 185. + 25°, ⊙ 35°.

en fonction de la racine carrée de la concentration de l'acide pour les alliages à hautes teneurs en chrome à savoir L 2 196, L 2 185 et V 5 066 contenant,

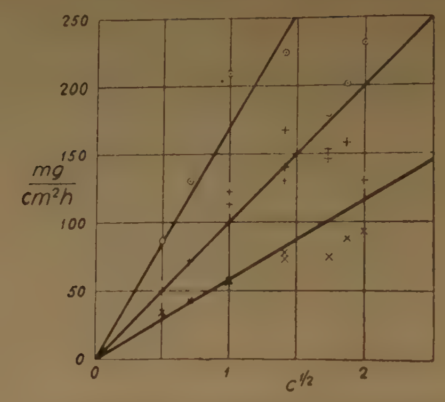


Fig. 10. — $v = f(\sqrt{c})$ pour L 2 185. + 45°, × 55°, ⊙ 65°.

respectivement 3,6, 7, 6, et 13,3 % de chrome. En dépit de la dispersion des données, il semble en toute rigueur que

$$v = k_1 \sqrt{c} \qquad (1)$$

au moins dans le domaine au-dessous de c = 3,35 N dans lequel l'acide est complètement dissocié. Pour l'alliage L 2 196 nous retrouvons le même phénomène que pour l'acier doux et les alliages à faibles teneurs en chrome, à savoir que v croit rapidement avec la concentration dans le domaine de dissociation incomplète. Ainsi, à 65°, nous avons trouvé v = 1 880

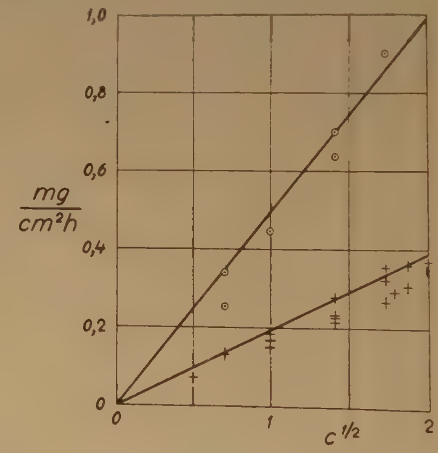


Fig. 11. — $v = f(\sqrt{c})$ pour V 5 066. + 25°, ⊙ 35°.

à c = 4 N, v = 2 150 à c = 5 N et v = 3 800 à c = 6 N; à 35°, v = 735 à c = 6 N et, à 25°, v = 535 à c = 7 N. Au-dessus de c = 7 N la dissolution cesse si vite qu'il n'a pas été possible de mesurer la vitesse de dissolution initiale. Mais elle semble être plus grande que d'après la formule (1). Cela s'applique aussi aux alliages L 2 185 et V 5 066, pour lesquelles toutes les données sont portées sur les figures 9-12.

Les valeurs de k_1 dans la formule empirique (1) sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II.

°C	$\frac{1000}{T}$	$ln\sqrt{T}$	L 2196 k_1	L 2196 lnk_1	L 2196 $ln\frac{k_1}{\sqrt{T}}$	L 2185 k_1	L 2185 lnk_1	L 2185 $ln\frac{k_1}{\sqrt{T}}$	V 5066 k_1	V 5066 lnk_1	V 5066 $ln\frac{k_1}{\sqrt{T}}$
25	3,353	2,849	129	4,860	2,011	16,2	2,785	— 0,064	0,185	— 1,688	— 4,537
35	3,245	2,865	224	5,412	2,547	31,0	3,437	0,572	0,495	— 0,703	— 3,567
45	3,143	2,881	343	5,838	2,957	58,8	4,074	1,193	1,06	0,058	— 2,823
55	3,047	2,897	570	6,346	3,449	100	4,605	1,708	2,20	0,815	— 2,082
65	2,957	2,912	790	6,672	3,760	170	5,136	2,224	4,50	1,504	— 1,408
	E_1 kcal/mol.			8,99			11,37			14,92	

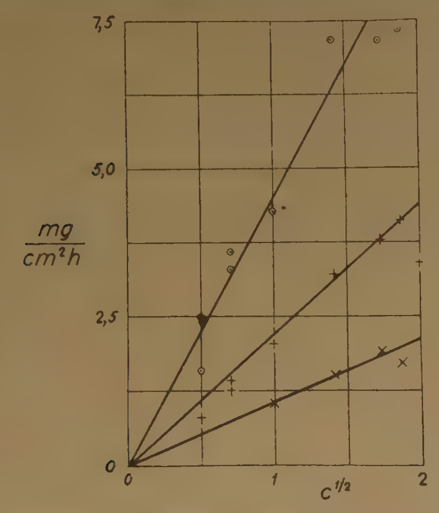


Fig. 12. — $v = f(\sqrt{c})$ pour V 5 066. + 45°, × 55°, ⊙ 65°.

On voit que $ln\frac{k_1}{\sqrt{T}}$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$. Cette fonction a été tracée sur la figure 13 pour les trois alliages. Les pentes des droites de la figure 13 donnent les énergies d'activation E_3 indiquées dans le tableau. La figure 14 donne E_1 en fonction de la teneur en chrome. Pour le fer Armco, E = 8,86 kcal/mol. Cette valeur d'E est indiquée sur lafigure 14 par la droite horizontale en pointillée. On trouve que E_1 est une fonction linéaire de la teneur en chrome.

$$E_1 = 6,8 + 0,6\,x \text{ (teneur en chrome)} \qquad (2)$$

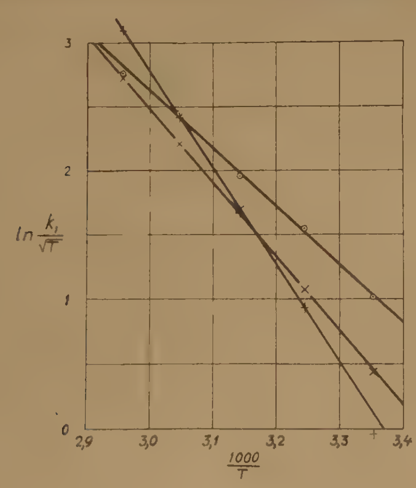


Fig. 13. — $ln\frac{k_1}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. ⊙ L 2 196, × 2 185, L + V5 066.
Les ordonnées ont été déplacées d'un bout convenable pour chaque courbe.

4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Aux teneurs élevées en chrome, où les formules (1) et (2) sont valables, la dissolution est gouvernée par l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé et par un équilibre de réactions chimiques sur la surface. Pour le fer pur, la dissolution dépend de l'adsorption des réactifs, l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé étant un processus rapide.

La figure 14 montre la différence entre les deux cas. L'énergie d'activation de l'adsorption des molécules

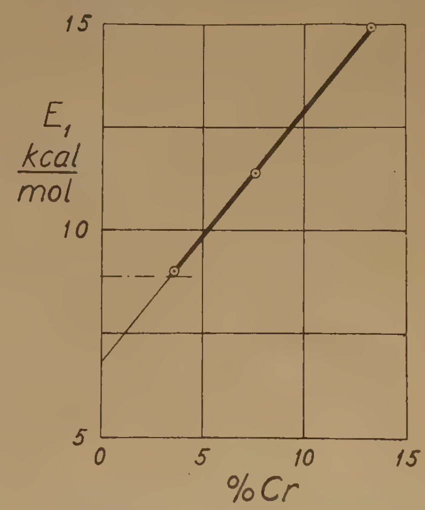


Fig. 14. — L'énergie d'activation E_1 en fonction de la teneur en chrome. E = 8,86 est marqué par la ligne pointillée

HNO_3 est E = 8,86 kcal/mol à toutes concentrations ([1, 2]), tandis que celle de l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé croît linéairement avec la teneur en chrome. En principe, le processus dont l'énergie d'activation est la plus grande, est le processus lent qui gouverne la dissolution. La vitesse de dissolution est alors indépendante de la teneur en chrome dans la région où $E_1 < 8,86$ kcal/mol et décroit exponentiellement avec la teneur en chrome croissante dans la région où $E_1 > 8,86$ kcal/mol.

Tandis que la vitesse de dissolution est une fonction continue de la teneur en chrome, la limite de passivation en dépend d'une manière discontinue. Les alliages à faibles teneurs en chrome sont passivés comme le fer pur dans l'acide non agité au-dessus de $c = 7,16$ N, où $1 - \alpha \frac{1}{2} > \alpha$, ceux à teneurs en chrome un peu plus élevées, au-dessus de $c = 3,35$ N, où $1 - \alpha \geqslant 0$, et ceux de teneurs élevées en chrome dans l'eau pure. Nous pouvons expliquer la passivation des alliages à hautes teneurs en chrome en admettant qu'elle est déterminée par la densité du chrome sur la surface, tandis que la vitesse de dissolution initiale, c'est-à-dire la vitesse de l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé, est déterminée par les propriétés électroniques de l'alliage. Ce point sera traité dans un mémoire général à paraitre

***

Ce travail a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé de publier ce mémoire. Je tiens à remercier M. Janis Lauberts pour le travail expérimental qu'il a fait.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1953, **273**, 101.
(2) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **266**, 118.

N° 31. — LE MÉCANISME DE DISSOLUTION DES MÉTAUX DANS L'ACIDE NITRIQUE

par T. G. Owe BERG

[*Avesta (Suède)*]

(*Manuscrit reçu le* 15-9-51.)

SOMMAIRE

L'auteur a mesuré les vitesses de dissolution du cuivre, du molybdène, du fer, de l'aluminium, du nickel et des alliages fer-chrome dans l'acide nitrique et du fer et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. En considérant l'ensemble des résultats expérimentaux, il arrive à un mécanisme de dissolution commun à tous ces métaux. A partir de ce mécanisme il calcule les vitesses de dissolution et les limites de passivation et arrive à des résultats qui sont en accord satisfaisant avec les mesures.

INTRODUCTION

Dans des publications précédentes, nous avons donné les résultats expérimentaux concernant les vitesses de dissolution du cuivre ([1, 2, 3, 4]), du molydène ([5]), du fer ([6]) et de l'aluminium ([7]) dans l'acide nitrique. Récemment ces travaux ont été complétés par des mesures de dissolution du nickel ([8]) et des alliages fer-chrome ([9]) dans l'acide nitrique. Il convient de considérer en même temps l'étude de la dissolution du fer et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique ([10]).

L'ensemble de ces mesures permet de discerner les traits communs et les traits individuels, du mécanisme de dissolution des métaux et du mode de réaction des acides. C'est ainsi que les vitesses de dissolution dans l'acide nitrique du cuivre et du molybdène sont proportionnelles à la concentration des molécules HNO_3 non dissocées tandis que celles de l'aluminium et du fer sont proportionnelles à la concentration des molécules HNO_3 dissociées. En apparence, dans le 1er cas, seules agissent dans la dissolution les molécules HNO_3 non dissociées et dans le 2e cas, seules interviennent les molécules HNO_3 dissociées, sans action simultanée des 2 espèces sur le métal. D'autre part les molécules HNO_3 non dissociées ont la faculté de passiver le fer et les molécules HNO_3 dissociées de passiver le cuivre et le molybdène dans certaines conditions expérimentales. D'une manière analogue, la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique est réduite notablement par l'action des molécules HCl non dissociées.

Ces résultats montrent que les molécules dissociées et les molécules non dissociées d'un acide sont douées de propriétés chimiques tout à fait différentes. Nous écrirons par la suite une molécule HNO_3 dissociée $H{\cdot}NO_3$ et une molécule HNO_3 non dissociée $OH{\cdot}NO_3$. Soit α le degré de dissociation; les concentrations de $H.N{\cdot}O_3$ et $OHNO_2$ dans la solution sont respectivement $c\,\alpha$ et $c\,(1-\alpha)$, c étant la molarité de l'acide. Pour l'acide nitrique α est bien connue par spectres Raman et d'après la structure de la solution ([11]).

Il y a lieu de prendre en considération l'effet de l'agitation de la solution étudiée. Dans la plupart des systèmes, l'agitation n'a aucun effet appréciable. Mais dans le cas du cuivre, elle fait cesser la dissolution dans l'acide nitrique au-dessous de 7,16 n $\left(a > \frac{2}{3}\right)$ et provoque la dissolution rapide du fer au-dessus de 7,16 n alors que, sans agitation, le fer est passif. Cela montre l'importance de la couche de produits formés à la surface de l'éprouvette sur la dissolution dans ces deux cas. Cette couche est complètement déplacée par agitation.

Les vitesses de dissolution du cuivre, du molybdène, du fer et de l'aluminium dans l'acide nitrique sont proportionnelles à la concentration du radical actif, alors que celles du nickel et des alliages fer-chrome sont proportionnelles à la racine carrées de la concentration de l'acide. Pour le fer dans l'acide chlorhydrique, nous avons trouvé qu'elle est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'adsorption des molécules HCl sur la surface.

Résumé des résultats expérimentaux.

Le mécanisme de dissolution d'un métal dans une solution d'acide, dans laquelle il est immergé, comporte successivement l'adsorption des réactifs à la surface du métal, les réactions à l'état adsorbé et l'enlèvement des produits de réaction de la surface. Les réactions à l'état adsorbé sont toujours relative-

ment rapides, nous admettrons qu'elles sont instantanées. Les autres processus peuvent être rapides ou lents, selon les conditions, mais ils exigent que des réactifs soient apportés de la solution à la surface.

La vitesse avec laquelle les molécules dans la solution à la concentration c^* et la masse M rencontrent une surface immergée est donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\, c^* \qquad (1)$$

Afin qu'une molécule, qui rencontre la surface, puisse réagir, il faut qu'elle possède une énergie égale à ou supérieure à E, énergie d'activation de la réaction, et, évidemment, qu'elle rencontre une place réactive sur la surface. Pour l'adsorption il faut que la place soit libre. Soit Θ la fraction de la surface recouverte de molécules et de radicaux adsorbés. La vitesse d'adsorption est alors

$$v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\, c^*(1-\Theta)e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (2)$$

En principe, E dans (2) est l'énergie de cohésion de la molécule dans la solution. Pour la réaction avec un radical R adsorbé qui recouvre une fraction [R] de la surface, la vitesse de réaction est

$$v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\, c^*[R]e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (3)$$

Pour simplifier nous prenons

$$k_n = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_n}}\, e^{-\frac{E_n}{RT}} \qquad (4)$$

n étant le numéro d'ordre de la réaction.

Le mécanisme de dissolution se compose d'un certain nombre de réactions partielles, successives ou simultanées, qui s'opposent ou se complètent. La vitesse résultante est une fonction algébrique de ces vitesses partielles. Si chacune d'elles est proportionelle à c, il s'en suit que la vitesse de dissolution est une fonction algébrique de c. Pour qu'elle puisse contenir $\sqrt{c}$, il faut un équilibre chimique telle que $(1-\Theta)$ ou [R] soit proportionel à $\sqrt{c}$.

L'équilibre proposé pour la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique est

$$HClO + HCl \rightleftharpoons H_2O + Cl_2 \qquad (5)$$

Pour le nickel et les alliages fer-chrome dans l'acide nitrique nous proposons l'équilibre :

$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_4 \qquad (6)$$

Nous montrerons dans ce qui suit que cet équilibre est bien compatible avec les faits expérimentaux.

Le cuivre et le molybdène ne se dissolvent que dans des milieux oxydants. Du fait qu'ils se dissolvent dans l'acide nitrique incomplètement dissocié, et pas dans l'acide nitrique complètement dissocié, on conclut que les molécules $OH \cdot NO_2$ sont responsables des propriétés oxydantes de l'acide nitrique. En effet, la vitesse de dissolution est proportionnelle à $c(1-\alpha)$. Dans le processus de dissolution, de l'acide nitreux est formé, la quantité de HNO_2 formée étant proportionnelle à la quantité du cuivre dissoute [13]. Pour expliquer le phénomène, les réactions suivantes ont été proposés

$$OH \cdot NO_{2\,sol.} \rightarrow OH \cdot NO_{2\,ads.} \qquad (7)$$

$$OH \cdot NO_{2\,ads} \rightarrow OH \cdot NO_{sol.} + O_{ads.} \qquad (8)$$

$$\left.\begin{array}{l} Cu + O_{ads.} \rightarrow CuO_{sol} \\ 2Mo + 3O_{ads.} \rightarrow Mo_2O_{3\,sol.} \end{array}\right\} \qquad (9)$$

pour la dissolution du cuivre et du molybdène dans l'acide nitrique. La vitesse de dissolution est égale à la vitesse d'adsorption (7), les processus (8) et (9) étant très rapides. Selon ce mécanisme chaque molécule $OH \cdot NO_2$ adsorbée forme une molécule CuO qui se dissout instantanément. La vitesse de dissolution est donnée par (2) avec $c^* = c(1-\alpha)$ et $\Theta = 0$. Dû à une erreur dans la formule pour la vitesse d'adsorption nous avons trouvé une concordance presque parfaite de ce mécanisme avec les données expérimentales [12]. Mais la formule correcte (2) montre que $1 - \Theta = \frac{1}{3}$. Par conséquent la dissolution du CuO formé par la réaction (9) ne peut pas être instantanée comme nous l'avions supposé précédemment. En effet, il faut qu'elle soit assez lente pour que $\Theta = 2/3$.

Les réactions correspondantes pour la dissolution du fer dans l'acide nitrique sont :

$$H \cdot NO_{3\,sol.} \rightarrow H \cdot NO_{3\,ads.} \qquad (10)$$

$$H \cdot NO_{3\,ads.} \rightarrow H_{ads.} + NO_{3\,ads.} \qquad (11)$$

$$Fe + 2NO_{3\,ads.} \rightarrow Fe(NO_3)_{2\,sol.} \qquad (12)$$

Nous avions supposé que l'enlèvement du $H_{ads.}$, formé dans la réaction (11), est un processus rapide, sans pouvoir expliquer comment le $H_{ads.}$ est enlevé. Ce mécanisme avec $[H] = 0$ et $[NO_3] = 0$ conduit à $\Theta = 0$ et nécessite deux molécules $H \cdot NO_3$ adsorbées pour la dissolution d'un atome Fe. La formule correcte (2) donne avec ce mécanisme $1 - \Theta = \frac{2}{3}$. Il faut donc que $H_{ads.}$ ou des produits formés à partir de cet $H_{ads.}$ recouvre une fraction $\Theta = \frac{1}{3}$ de la surface.

Nous avons déjà conclu dans nos précédents mémoires que l'enlèvement de H_{ads} est un processus trop rapide pour pouvoir être produit par des molé-

cules $H{\cdot}NO_3$ adsorbées. Il faut donc admettre que ce processus est produit par une réaction entre $H_{ads.}$ et des molécules en solution. Nous avons rencontré le même phénomène dans la dissolution du fer et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas nous avions proposé la réaction :

$$H_{ads.} + HCl_{sol.} \rightarrow H_{2\,sol.} + Cl_{ads.} \quad (13)$$

La réaction correspondante dans l'acide nitrique est

$$H_{ads.} + H \cdot NO_{3\,sol.} \rightarrow H_{2\,sol.} + NO_{3\,ads.} \quad (14)$$

Mais nous pouvons aussi supposer la réaction

$$H_{ads.} + H \cdot NO_{3\,sol.} \rightarrow OH_{ads.} + H \cdot NO_2 \quad (15)$$

sans ou avec adsorption du $H{\cdot}NO_2$ formé. Les réactions correspondantes avec les molécules $OH{\cdot}NO_2$ sont donc :

$$H_{ads.} + OH \cdot NO_{2\,sol.} \rightarrow H_2O_{sol} + NO_2 \quad (16)$$

$$H_{ads.} + OH \cdot NO_{2\,sol.} \rightarrow OH_{ads.} + OH \cdot NO \quad (17)$$

Pour expliquer l'effet de l'agitation sur les vitesses de dissolution du cuivre et du fer dans l'acide nitrique nous avons été amenés à admettre que la couche des produits des réactions observée près de la surface du métal a une composition telle qu'elle empêche les molécules $H{\cdot}NO_3$ d'arriver sur la surface du cuivre et les molécules $OH{\cdot}NO_2$ d'arriver sur la surface du fer et d'y être adsorbées. Nous reviendrons sur ce sujet ultérieurement.

MÉCANISME DE L'ADSORPTION AVEC DÉCOMPOSITION

Pour l'adsorption d'une molécule sur une surface, la fraction des places d'adsorption déjà occupées étant Θ, il faut qu'une place soit libre. La vitesse d'adsorption $v_{ads.}$ est donc proportionnelle à $(1 - \Theta)$. Pour la décomposition de la molécule adsorbée en n radicaux adsorbés, il faut que n places soient libres. Si la molécule adsorbée est parfaitement libre de migrer sur la surface à l'état adsorbé, elle peut se déplacer d'une place d'adsorption à une place libre voisine. Dans ce cas il n'est pas nécessaire pour qu'il y ait décomposition qu'une place soit libre au voisinage de la place où la molécule a été originalement adsorbée. Si les radicaux sont aussi libres de migrer à la surface, la décomposition peut se faire par étapes, pourvu qu'il y ait un nombre total n de places libres sur la surface entière. Mais si, au contraire, la molécule reste à la place où elle est adsorbée, il faut pour sa décomposition en n radicaux également fixes que cette place soit entourée de $n - 1$ places libres. Dans le premier cas la vitesse d'adsorption avec décomposition est proportionnelle à $(1 - \Theta)$. Dans le dernier cas elle est proportionnelle à $(1 - \Theta)^n$, si les places libres sont distribuées au hasard, mais dans le cas particulier où une place libre est toujours entourée de $n - 1$ places libres elle est, évidemment, encore proportionnelle à $(1 - \Theta)$.

Le calcul des vitesses d'adsorption avec décomposition exige donc une connaissance assez précise de la mobilité des molécules et des radicaux adsorbés ainsi que de la distribution des places d'adsorption libres et occupées.

Comme un radical « chemisorbé » est beaucoup plus fortement lié au métal qu'une molécule « physiquement adsorbée », les mobilités des deux espèces doivent être différentes. Nous admettrons que les molécules adsorbées sont parfaitement libres de migrer à la surface et que les radicaux adsorbés sont parfaitement fixes. Dans l'application de cette hypothèse, il faut distinguer entre radicaux et molécules. Par exemple, la molécule $OH{\cdot}NO_2$ est constituée des radicaux OH et NO. Mais après la décomposition

$$OH \cdot NO_{2\,ads.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{2\,ads.} \quad (18)$$

on ne peut distinguer entre un radical NO_2 et une molécule NO_2 que par son mode de réaction. Ainsi, dans la réaction hypothétique

$$H_{ads.} + NO_{2\,ads.} \rightarrow HNO_{3\,sol.} \quad (19)$$

le $NO_{2_{ads.}}$ est un radical, tandis qu'il est à l'état moléculaire dans la réaction :

$$H_{ads.} + NO_{2\,ads.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{ads.} \quad (20)$$

Si les radicaux peuvent réagir ou se combiner avec d'autres radicaux déjà adsorbés, il faut tenir compte de la distribution de ces radicaux et les places libres. Par exemple, le fer se dissout dans l'acide nitrique, soit à l'état de $Fe(OH)_2$, soit à l'état de $Fe(NO_3)_2$. Si deux radicaux $OH_{ads.}$ ou deux radicaux $NO_{3_{ads.}}$ arrivent à des places voisines, ils quittent la surface par couples comme $Fe(OH)_2$ ou $Fe(NO_3)_2$. Par conséquent, il n'y a pas de couples de $OH_{ads.}$ ou $NO_{3_{ads.}}$ à la surface, et un radical $NO_{3ads.}$ ne peut être entouré que de radicaux $OH_{ads.}$ et de places libres. Mais un radical $NO_{3ads.}$ ne peut pas être entouré seulement par des radicaux $OH_{ads.}$ sans formation de couples d'$OH_{ads.}$ Il y a alors toujours au moins une place libre voisine d'un radical $NO_{3ads.}$ et d'un radical $OH_{ads.}$ De même, il y a toujours une place libre voisine d'une place libre. Cela suit immédiatement de ce que les places occupées par $OH_{ads.}$ ou $NO_{3ads.}$ sont libérées par couples. La vitesse de formation des radicaux $NO_{3ads.}$ est donc proportionelle à $(1 - \Theta)$ et celle des couples de $NO_{3ads.}$ à $[NO_3]$. A l'équilibre, on a donc :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = kc\alpha(1 + \Theta) - kc\alpha[NO_3] = O \quad (21)$$

d'où

$$[NO_3] = 1 - \Theta \quad (22)$$

Nous aurons aussi à considérer des réactions entre radicaux adsorbés et molécules en solution. Nous avons admis pour arriver à la formule (3) que cela exige qu'une molécule de la solution rencontre une place occupée par le radical. Cela n'est pas tout à fait exact, cependant, parce qu'il faut aussi, en général, qu'il y ait une place libre près du radical, même si les produits de réaction sont désorbés aussitôt. Ainsi, la réaction

$$H_{ads.} + H \cdot NO_{3\,sol.} \rightarrow OH_{ads.} + H \cdot NO_{2\,sol.} \quad (23)$$

exige qu'une molécule $H \cdot NO_{3_{sol.}}$ rencontre une place occupée par un radical $H_{ads.}$ près d'une place libre. La vitesse de la réaction (23) est alors égale à $k\ c\ \alpha$ $[H]\ (1 - \Theta)$.

La dissolution d'un composé tel que CuO formé par les réactions (7), (8) et (9) a un intérêt particulier. Nous admettrons les réactions suivantes

$$O_{ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{3ads.} \quad (24)$$

$$Cu + O_{ads.} + NO_{3ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow OH_{ads.} + Cu(NO_3)_{2sol.} \quad (25)$$

$$O_{ads.} + OH_{ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow 2OH_{ads.} + NO_{3ads.} \quad (26)$$

$$2OH_{ads.} \rightarrow O_{ads.} + H_2O_{sol.} \quad (27)$$

La réaction (27) correspond à la décomposition du $Cu(OH)_2$ en CuO et H_2O. Nous admettrons que cette réaction est très rapide.

Toutes les réactions avec $H\Theta NO_{3_{sol.}}$ sont semblables et n'impliquent que la réaction (24) avec la présence de radicaux différents. Toutes les constantes de vitesse sont ainsi égales.

D'après les formules (25) et (27), ni les radicaux $NO_{3_{ads.}}$ ni les radicaux $OH_{ads.}$ ne peuvent exister par couples. Pour que les réactions soient possibles il faut que le radical $O_{ads.}$ soit près d'une place libre. Les autres places autour de cette place libre peuvent être libres ou occupées par $O_{ads.}$, $NO_{3ads.}$ ou $OH_{ad.}$. Mais s'il y a d'entre elles une place occupée de $NO_{3ads.}$, la formation de $NO_{3ads.}$ est exclue, et s'il y a d'entre elles une place occupée de $OH_{ads.}$, la formation d'$OH_{ads.}$ est exclue. A l'équilibre, on a :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = kc\alpha[O]\,(1 - \Theta) - kc\alpha[O]\,[NO_3] = O \quad (28)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = kc\alpha[O]\,(1 - \Theta) - kc\alpha[O]\,[OH] = O \quad (29)$$

Nous en tirons :

$$[OH] = [NO_3] = 1 - \Theta \quad (30)$$

Il y a en général deux possibilités pour qu'une molécule AB réagisse avec un radical C adsorbé soit sans adsorption précédente, soit après adsorption, respectivement selon la réaction :

$$C_{ads} + A \cdot B_{sol} \rightarrow AC_{sol.} + B_{ads} \quad (31)$$

ou les réactions

$$A \cdot B_{sol.} \rightarrow A \cdot B_{ads.} \quad (32)$$

$$A \cdot B_{ads.} \rightarrow A_{ads.} + B_{ads.} \quad (33)$$

$$A_{ads.} + C_{ads.} \rightarrow AC_{sol.} \quad (34)$$

Dans la plupart des cas l'énergie d'activation d'adsorption est plus grande que celle de la réaction (31). Dans ces cas la réaction directe (31) est plus rapide que la réaction correspondante après adsorption. Mais si l'énergie d'activation de la réaction (31) est plus grande que celle de l'adsorption, les deux modes de réaction ont lieu à la même vitesse. Dans ce qui suit nous admettrons toujours, sauf dans les cas où le contraire est explicitement annoncé, que la réaction directe, sans adsorption, est plus rapide que la même réaction avec adsorption. Mais, évidemment, si la molécule AB est déjà adsorbée, et si la réaction (34) est rapide, elle est plus rapide que la réaction (31).

Un cas d'un intérêt particulier est celui où la réaction

$$A \cdot B_{ads.} + C_{ads.} \rightarrow B_{ads.} + A \cdot C_{ads.} \quad (35)$$

suivie ou non par la désorption de $A \cdot C_{ads.}$, est plus rapide que la décomposition sans réaction d'après (33). Nous admettrons par la suite que ce cas est toujours réalisé.

RÉACTIONS DE L'ACIDE NITRIQUE

Le volume de la solution étudiée peut être considéré comme infini. Donc les réactions qui nous intéressent sont seulement celles qui se produisent à la surface du métal immergé dans l'acide.

La distinction faite entre molécules dissociées et molécules non dissociées porte évidemment aussi à l'équilibre (6). En effet, il faut distinguer entre les équilibres

$$H \cdot NO_3 + OH \cdot NO \rightleftharpoons H \cdot OH + NO_3 \cdot NO \quad (36)$$

et

$$OH \cdot NO_2 + H \cdot NO_2 \rightleftharpoons H \cdot OH + NO_2 \cdot NO_2 \quad (37)$$

Ces réactions ne supposent qu'une redistribution des radicaux, tandis que les équilibres

$$H \cdot NO_3 + H \cdot NO_2 \rightleftharpoons H \cdot OH + N_2O_4 \quad (38)$$

$$OH \cdot NO_2 + OH \cdot NO \rightleftharpoons H \cdot OH + N_2O_4 \quad (39)$$

supposent aussi une redistribution des atomes

d'oxygène entre les radicaux. Cependant, comme il n'existe qu'une espèce de N_2O_4, les deux formules $NO{\cdot}NO_2$ et $NO_2{\cdot}NO_3$ sont identiques, soit $ONONO_2$.

Les radicaux NO, NO_2 et NO_3 sont porteurs d'effets oxydants différents. Du fait que le cuivre ne se dissout pas dans l'acide nitrique complètement dissocié, il suit que le radical NO_3 ne peut oxyder le cuivre. En raison de la grande affinité du cuivre pour l'oxygène nous admettrons que cela s'applique à tous les métaux et que la réaction

$$NO_{3ads.} \rightarrow NO_{2ads.} + O_{ads.} \qquad (40)$$

n'est pas possible.

Mais le cuivre se dissout rapidement dans l'acide nitrique incomplètement dissocié par l'action des molécules $OH{\cdot}NO_2$. Nous en conclurons que le radical NO_2 peut céder un atome d'oxygène au cuivre par la réaction (8). En effet, le cuivre se dissout rapidement dans l'acide nitreux dilué par la réaction

$$H{\cdot}NO_{2ads.} \rightarrow H{\cdot}NO_{sol} + O_{ads.} \qquad (41)$$

Les nitrites ont pour effet d'accélérer la dissolution du nickel dans l'acide sulfurique ([14]). Le processus gouvernant la vitesse de dissolution du nickel dans l'acide sulfurique étant l'enlèvement de l'hydrogène formé par la décomposition de l'acide, nous en conclurons que la réaction (41) a lieu sur le nickel en présence de $H_{ads.}$, selon la formule

$$H_{ads.} + H{\cdot}NO_{2ads.} \rightarrow H{\cdot}NO_{ads.} + OH_{ads.} \qquad (42)$$

Nous admettrons que le H·NO formé dans cette réaction est adsorbé et qu'il se décompose d'après la formule

$$H{\cdot}NO_{ads.} \rightarrow H_{ads.} + NO_{ads.} \qquad (43)$$

Pour que la réaction (42) ait lieu dans l'acide nitrique il faut d'abord qu'il y ait formation de $H{\cdot}NO_2$ par décomposition de $H{\cdot}NO_3$. La réaction (40) étant exclue, il faut donc admettre la réduction de $H{\cdot}NO_3$ par $H_{ads.}$ d'après la formule (15) ou d'après la formule

$$H_{ads.} + H{\cdot}NO_{3ads.} \rightarrow OH_{ads.} + H{\cdot}NO_{2ads.} \qquad (44)$$

Pour expliquer l'évolution des gaz nitreux dans la dissolution du fer nous pouvons admettre soit la réaction (14), suivie par une réaction entre $H_{2sol.}$ et $H{\cdot}NO_{3sol}$, soit la réaction (15) suivie par une réaction entre $H{\cdot}NO_2$ et $H{\cdot}NO_3$. Mais si la réaction dans la solution

$$H_{2sol.} + H{\cdot}NO_{3sol.} \rightarrow H{\cdot}NO_{2sol.} + H_2O_{sol.} \qquad (45)$$

est rapide, la réaction (15) à la surface doit être plus rapide encore. Aussi, aux grandes vitesses de dissolution observées il faut que de grandes quantités de H_2 échappent de la solution sans réagir, ce qui est contraire à l'observation ([15, 16]). Nous conclurons donc que la réaction (14) est sans importance et que H_{ads} est enlevé par les réactions (15) et (17).

Les solutions de nitrites ne réagissent pas avec le fer pur (fer électrolytique), mais seulement avec l'acier doux, dont les carbures décomposent le radical NO_2 en NO et N_2O ([17]). Cela indique que le $NO_{ads.}$ formé dans la réaction (43) est fortement adsorbé et ne se désorbe pas à moins qu'il réagisse avec un radical propre dans la solution ou adsorbé. Le radical NO_2 ne réagit pas avec $NO_{ads.}$ Par conséquent le fer est rendu passif par les nitrites. Aussi, les réactions (42) et (43) ne conduisent-elles qu'au remplacement d'un radical $H_{ads.}$ par un autre, et le métal ne se dissout-il pas dans l'acide nitreux.

Pour enlever le NO_{ads} il faut une réaction avec $H{\cdot}NO_3$, soit $H{\cdot}NO_{3sol.}$, soit $H{\cdot}NO_{3ads.}$. Nous considérons d'abord le cas où le $H{\cdot}NO_3$ est adsorbé. Alors

$$NO_{ads.} + H{\cdot}NO_{3ads.} \rightarrow H_{ads.} + NO{\cdot}NO_{3sol.} \qquad (46)$$

Cette réaction explique l'observation selon laquelle HNO_3 s'oppose à la dissolution du cuivre dans l'acide nitreux d'après (41), car le $H_{ads.}$ formé dans (46) réagit avec $HNO_{2ads.}$ d'après (42) et s'oppose à l'oxydation du cuivre.

Mais le résultat global des réactions (44), (42), (43) et (46) est

$$H_{ads.} + 2H{\cdot}NO_{3ads.} \rightarrow H_{ads.} + 2OH_{ads.} + N_2O_{4sol.} \qquad (47)$$

Cela implique qu'il faut deux molécules $H{\cdot}NO_{3ads.}$ pour dissoudre un atome Fe, tandis que les expériences indiquent qu'il en suffit d'une. Il faut donc admettre que le $NO_{ads.}$ est enlevé par une réaction avec $H{\cdot}NO_{3sol.}$ d'après la formule

$$NO_{ads.} + H{\cdot}NO_{3sol.} \rightarrow H_{ads.} + N_2O_{4sol.} \qquad (48)$$

Le résultat global des réactions (15), (44), (42), (43) et (48) est donc le suivant :

$$H_{ads.} + 2H{\cdot}NO_{3sol.} \rightarrow H_{ads.} + 2OH_{ads.} + N_2O_{4sol.} \qquad (49)$$

ce qui est impossible.

Mais si nous admettons les réactions

$$OH_{ads.} + NO_{ads} + H{\cdot}NO_{3sol.} \rightarrow H_2O_{sol.} + N_2O_{4sol.} \qquad (50)$$

$$NO_{3ads.} + NO_{ads.} + H{\cdot}OH_{sol.} \rightarrow H{\cdot}NO_{3sol.} + OH{\cdot}NO_{sol.} \qquad (51)$$

les résultats globaux sont

$$H_{ads.} + OH_{ads} + 2H{\cdot}NO_{3sol.} \rightarrow 2OH_{ads.} + H_2O_{sol.} + N_2O_{4sol.} \qquad (52)$$

$$H_{ads.} + NO_{3ads.} + H{\cdot}NO_{3sol.} + H{\cdot}OH_{sol.} \rightarrow 2OH_{ads.} + H{\cdot}NO_{3sol.} + OH{\cdot}NO_{sol.} \qquad (53)$$

c'est-à-dire l'oxydation de $H_{ads.}$ à l'état $OH_{ads.}$ et le remplacement d'un $NO_{3ads.}$ par un OH_{ads}. Alors, chaque molécule $H.NO_{3ads.}$ dissout un atome Fe, et nous admettons que $H_{ads.}$ et $NO_{ads.}$ sont enlevés

rapidement sur le fer. De même les réactions (15), (42), (43) et (46) conduissent au résultat global :

$$2H_{ads.} + H \cdot NO_{3ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow 2H_{ads.} + 2OH_{ads.} + NO_3 \cdot NO_{sol.} \quad (54)$$

Il est intéressant de comparer la réaction (50) avec la réaction

$$2HNO_3 + NO \rightarrow 3NO_2 + H_2O \quad (55)$$

qui a été étudié à l'état gazeux par SMITH [18]. La vitesse de formation de NO_2 est proportionnelle aux concentrations de NO, HNO_3 et NO_2. La réaction est fortement catalysée par les parois du récipient et par l'eau.

Ces résultats indiquent que les réactions suivantes se produisent :

$$NO + OH \cdot NO_2 + NO_2 \rightarrow OH \cdot NO + N_2O_4 \rightarrow OH \cdot NO + 2NO_2 \quad (56)$$

$$OH \cdot NO_2 + aq. \rightarrow H \cdot NO_3 + aq. \text{ (rapide)} \quad (57)$$

$$OH \cdot NO + H \cdot NO_3 \rightarrow H_2O + NO \cdot NO_3 \rightarrow H_2O + 2NO_2 \text{ (rapide)} \quad (58)$$

et que la vraie formule de la réaction (55) doit être

$$H \cdot NO_3 + OH \cdot NO_2 + NO + NO_2 \rightarrow 4NO_2 + H_2O \quad (59)$$

En combinant les réactions (42), (43), (44), (56) et (58) nous arrivons à la réaction globale :

$$H_{ads.} + 2H \cdot NO_{3ads.} + OH \cdot NO_{2ads.} + NO_2 \leftarrow 4NO_{2sol.} + H_2O_{sol.} + 2OH_{ads.} \quad (60)$$

En présence de NO_2, il faut donc deux molécules $H \cdot NO_{3ad.}$ pour réagir avec une molécule $OH . NO_{2_{ads.}}$. Les molécules $OH \cdot NO_2$ étant responsables de l'effet passivant, il s'en suit que le fer est rendu passif par le présence de NO_2 au-dessus de la concentration de l'acide telle que $2(1 - \alpha) = \alpha$, c'est-à-dire au-dessus de $c = 7{,}16\ n$. Ce résultat est en concordance parfaite avec l'observation. Mais si tout $NO_{ads.}$ est décomposé par l'action des carbures dans le fer, la réaction (60) n'a pas lieu et le fer peut être passivé à la concentration de l'acide pour laquelle les molécules $OH \cdot NO_2$ commencent à apparaître dans la solution, c'est-à-dire pour $c = 3{,}35\ n$. En effet, l'auteur a trouvé par hasard un acier doux qui était passif pour $c = 3{,}36\ n$ et se dissolvait pour $c = 3{,}34\ n$.

La réaction (41) sur le fer conduit à la passivation du fer par oxydation. Comme le fer n'est pas passivé par les molécules $H \cdot NO_3$ mais seulement par les molécules $OH \cdot NO_2$, il faut en déduire que $H \cdot NO_{2_{ads}}$ ne se décompose sur le fer d'après la formule (41) qu'après la consommation complète du $H_{ads.}$. Mais dans ce cas il n'y a pas de $H_{ads.}$ pour la formation de $H \cdot NO_{2ads.}$ d'après la formule (15).

Les réactions (46) et (48) impliquent la réaction directe d'un NO_{ads} et d'un NO_3. Une telle réaction est possible, pourvu que le NO_{ad} soit formé au voisinage d'un $NO_{3ads.}$ ou que le $NO_{3\,ads.}$ soit formé au voisinage d'un $NO_{ads.}$ par la réaction (46) ou par la réaction :

$$2H_{ads.} + NO_{3ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow H_{ads.} + 2OH_{ads.} + NO_3 \cdot NO_{sol.} \quad (61)$$

Admettons que les deux réactions (46) et (61) se produisent. Si la réaction (50) est beaucoup plus rapide que la réaction (46), nous pouvons faire abstraction de la réaction (46).

Nous admettrons que la formation d'un $OH \cdot NO_{ads.}$ par la réaction correspondante à (61)

$$2H_{ads.} \leftarrow OH_{ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow H_{ads.} + 2OH_{ads.} + OH \cdot NO_{ads.} \quad (62)$$

est suivie de la décomposition instantanée d'$OH \cdot NO_{ads.}$ en $OH_{ads.}$ et $NO_{ads.}$. Par conséquent, nous faisons abstraction de cette réaction.

L'interprétation des expériences avec le nickel et avec les alliages fer-chrome exige l'établissement d'un équilibre. L'équilibre proposé (6), correspondant à l'équilibre (5) proposé pour le fer dans l'acide chlorhydrique, exige la formation à la surface du métal d'$OH \cdot NO$ et de $NO \cdot NO_3$, la solution ne contenant au début que $H \cdot NO_3$ et $H \cdot OH$. Les réactions (46), (50), (51) et (61) par lesquelles $NO \cdot NO_3$ et $OH \cdot NO$ sont formés jouent donc un rôle essentiel dans le mécanisme de dissolution qui justifie une discussion approfondie des conditions dans lesquelles il s'établit.

Les réactions (15) et (42) exigent qu'il y ait deux H_{ads}, l'un près de l'autre, là où $H \cdot NO_{3ads}$ rencontre la surface. Mais comme chacune de ces réactions est associée avec une décomposition et une adsorption, il faut qu'il y ait une place libre près de chacun des radicaux $H_{ads.}$. La réaction (43) exige aussi une place libre. La formation d'un $NO_{ads.}$ exige la coïncidence des deux places occupées par $H_{ads.}$ et de trois places libres. Si une de ces trois places est occupée par un $NO_{3ads.}$ la réaction (61) a lieu. Mais s'il y a un $NO_{3ads.}$ ou un $OH_{ads.}$ voisin à la place prise par $NO_{ads.}$, ni la réaction (61) ni la réaction (62) n'ont lieu. Pour la réaction de $NO_{ads.}$ avec $NO_{3ads.}$ ou $OH_{ads.}$ voisin, il faut une rencontre d'une molécule $H \cdot OH_{sol.}$ ou d'une molécule $H \cdot NO_{3sol.}$. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, nous admettrons qu'il y a toujours un nombre suffisant de places libres autour d'un radical $NO_{3ads.}$ et d'un radical OH_{ads} pour que la réaction (15) puisse avoir lieu. Alors, la vitesse de formation de NO_{ads} d'après (15), (42) et (43) est proportionnelle à $[H]^2 (1 - \Theta)^3$, celle de $NO_3 \cdot NO_{sol}$ d'après (61) à $[H]^2 [NO_3]$, celle de $NO_3 \cdot NO_{sol.}$ d'après (50) à $[NO] [OH]$ et celle de $OH \cdot NO_{sol.}$ d'après (51) à $[NO] [NO_3]$.

Il est évident que les équilibres (5) et (6) ne peuvent pas s'établir au sein de toute la solution. En principe,

les expériences ont été faites dans une solution de volume infini. Les quantités de HClO et Cl_2 et de HNO_2 et N_2O_4 présentes dans la solution sont donc négligeables. Aussi les vitesses de dissolution considérées sont-elles, en général, indépendantes du temps d'immersion de l'éprouvette. L'équilibre, s'il existe, doit s'établir presque instantanément. Cela exige qu'il s'établisse à la surface, à l'état adsorbé, ou dans une couche mince au voisinage de la surface. Il faut donc que les molécules engagées dans l'équilibre soient désorbées dans les proportions qu'exige l'équilibre.

La couche d'équilibre est donc limitée par la surface, où l'équilibre est parfait, et par la solution où il n'existe pas. Si la solution est agitée, l'épaisseur de cette couche est réduite, mais la couche n'est pas tout à fait détruite, parce qu'elle est mitoyenne de la surface où l'équilibre n'est pas influencé par l'agitation. Les vitesses de dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique et du nickel et des alliages fer-chrome dans l'acide nitrique sont indépendantes de l'agitation, comme l'ont montré les expériences.

D'autre part, l'effet de l'agitation sur les vitesses de dissolution du cuivre et du fer dans l'acide nitrique montre, que l'équilibre (6) n'est pas établi sur la surface. Cependant, les produits des réactions sont très lourds et ne s'éloignent de la surface par diffusion que très lentement. Il suffit que OH·NO ou N_2O_4 ou que $H{\cdot}NO_2$ ou N_2O_4 soit formé à la surface et passent dans la solution pour que les réactions (36) et (37) aient lieu près de la surface. Evidemment, cette couche de réaction est détruite par agitation et les produits de réaction à la surface passent simplement en solution dès qu'ils apparaissent.

Nous étudierons maintenant les modes de réaction de la molécule $OH{\cdot}NO_3$. Cette molécule n'existe qu'au-dessus de $c = 3{,}35$ n. D'après la formule (8) $OH{\cdot}NO_{2\,ads.}$ cède un radical $O_{ads.}$ au cuivre. Nous admettrons que le radical NO_2 se décompose de la même manière dans la molécule $OH{\cdot}NO_2$ que dans la molécule $H{\cdot}NO_2$, par préférence à un radical $H_{ads.}$ et, après que tout $H_{ads.}$ est consommé, au fer. La réaction

$$OH \cdot NO_{2ads.} \rightarrow OH \cdot NO_{ads.} + O_{ads.} \qquad (63)$$

ne commence alors sur le fer dans l'acide agité qu'au-dessus de la concentration pour laquelle $1 - \alpha = \alpha$, abstraction faite de $H_{ads.}$ apporté par l'eau.

S'il y a assez de $H_{ads.}$ présent à la surface, $OH\ NO_{2_{sol.}}$ peut donc réagir d'après les formules

$$H_{ads.} + OH \cdot NO_{2sol.} \rightarrow OH_{ads.} + OH \cdot NO_{ads.} \qquad (64)$$

$$H_{ads.} + OH \cdot NO_{2ads.} \rightarrow OH_{ads.} + OH \cdot NO_{ads.} \qquad (65)$$

$$OH \cdot NO_{ads.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{ads.} \qquad (66)$$

Nous avons déjà vu comment l'$OH{\cdot}NO_{2ads.}$ cède, de préférence, un radical NO_2 entier par la réaction (56). Ce mode de réaction s'applique particulièrement au fer dans l'acide non agité. Mais elle s'applique aussi au nickel dans l'acide non agité ou dans l'acide agité.

Nous pouvons aussi envisager les réactions

$$OH \cdot NO_{ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow H_2O + NO_3 \cdot NO_{sol.} \qquad (67)$$

$$H \cdot NO_{2ads.} + OH \cdot NO_{2sol.} \rightarrow H_2O + NO_2{\cdot}NO_{2sol.} \qquad (68)$$

Ces deux réactions ont pour effet de réduire [NO] et la formation de $OH{\cdot}NO_{sol.}$. En effet, en admettant que la réaction (68) est très rapide, nous pouvons aussi admettre qu'elle fait cesser la formation de $NO_{ads.}$ et de $OH{\cdot}NO_{sol}$. Par conséquent, elle détruit la condition nécessaire pour l'établissement de l'équilibre (36).

C'est ce que nous avons trouvé avec le nickel et les alliages fer-chrome aux faibles teneurs en chrome. La vitesse de dissolution augmente rapidement avec la concentration au-dessus de $c = 3{,}35$ n.

La réaction (68), ou, si l'on veut, la réaction

$$H_{ads.} + NO_{2ads.} + OH{\cdot}NO_{2sol.} \rightarrow H_2O_{sol.} + NO_2{\cdot}NO_{2sol.} \qquad (69)$$

n'a pas seulement l'effet à enlever le $NO_{ads.}$, elle enlève aussi le H_{ads}. Si elle est aussi beaucoup plus rapide que les réactions directes (15) et (17) avec le $H_{ads.}$, il s'ensuit que [H] est réduit appréciablement. Ces deux effets font donc croître la vitesse de dissolution au-dessus de $c = 3{,}35$ n.

Il est évident que le radical NO_2 cède un atome d'oxygène au $H_{ads.}$ plus volontiers que ne le fait le radical NO_3. La réaction (17) est donc beaucoup plus rapide que la réaction (15). En effet, tandis qu'il faut admettre que l'enlèvement du $H_{ads.}$ est le processus lent aux faibles concentrations, il faut aussi admettre que ce processus est rapide au-dessus de $c = 3{,}35$ n.

Nous sommes donc arrivés aux résultats suivants quant au rôle du $OH{\cdot}NO_2$:

1. Il est seul actif dans la dissolution du cuivre.

2. Il contribue à la dissolution du fer dans l'acide agité en cédant un radical $OH_{ads.}$ directement et en oxydant $H_{ads.}$ à l'état $OH_{ads.}$.

3. Il passive le fer dans l'acide agité après que tout $H_{ads.}$ est consommé en cédant un radical $O_{ads.}$ directement au fer. Cela se produit pour $1\ \alpha > \alpha$.

4. Il réduit la vitesse de dissolution du fer dans l'acide non agité, c'est-à-dire en présence de NO_2, par la réaction (60) et passive le fer après que tout $H{\cdot}NO_{3ads.}$ a disparu, ce qui a lieu pour $1 - \alpha < \frac{1}{2}\alpha$.

5. Il s'oppose à l'établissement de l'équilibre (36) sur le nickel et les alliages fer-chrome.

6. Il augmente la vitesse de l'enlèvement de $H_{ads.}$.

Nous savons déjà d'après les mesures, que l'équilibre n'existe que dans le domaine correspondant à

la dissociation complète et que la vitesse de dissolution du nickel croît rapidement dans le domaine correspondant à une dissociation incomplète. Il y a donc deux possibilités : vitesse de dissolution du type du fer ou du type du cuivre.

Pour les alliages fer-chrome il est facile de répondre sachant qu'ils sont rendus passifs par $OH{\cdot}NO_2$. Mais dans le cas du nickel il semble que la vitesse de dissolution tend, surtout aux températures élevées, vers une fonction linéaire de $c(1-\alpha)$; d'autre part, elle décroît rapidement au-dessus de $c = 9\ n$, c'est-à-dire pour $1-\alpha > \alpha$, comme celle du fer dans l'acide agité. Aussi, il est à prévoir qu'il y a tendance à la passivité déjà pour $c = 3{,}35\ n$.

ROLE DE L'EAU DANS LE MÉCANISME DE DISSOLUTION

Comme le cuivre ne décompose pas l'eau, les molécules d'eau adsorbées sur le cuivre se désorbent aussitôt sans réagir. L'eau n'a donc aucun effet sur la dissolution du cuivre, ce qui est confirmé par les mesures.

Les mesures montrent aussi que l'eau n'a aucun effet sur la dissolution du fer dans l'acide nitrique non agité. Cela semble être dû au N_2O_4 formé dans les réactions à la surface du fer, N_2O_4 qui reste près de la surface du fer sans agitation de la solution. Nous admettrons que tout $H{\cdot}OH_{ads.}$ réagit avec N_2O_4 d'après la formule

$$H{\cdot}OH_{ads} + NO{\cdot}NO_3 \rightarrow H{\cdot}NO_{3sol.} + OH{\cdot}NO_{sol.} \quad (70)$$

Dans l'acide nitrique agité, cependant, l'eau a un effet décisif sur la dissolution du fer. Dans ce cas N_2O_4 est éloigné de la surface par l'agitation et la réaction (70) n'a pas lieu. Alors, de l'eau est adsorbée et décomposée sur le fer d'après les formules

$$H{\cdot}OH \rightarrow H{\cdot}OH_{ads.} \quad (71)$$

$$H{\cdot}OH_{ads.} \rightarrow H_{ads.} + OH_{ads.} \quad (72)$$

Aux concentrations assez faibles d'acide ces réactions sont plus rapides que la réaction (15), dont la vitesse est proportionnelle à c. La vitesse de dissolution est gouvernée par la réaction (15) et v est proportionnelle à c. C'est ce que nous avons trouvé dans l'acide agité au-dessous de $c = 1\ n$. Evidemment, dans cette région il est indifférent que $H_{ads.}$ soit apporté par l'eau ou par l'acide. Les réactions (10), (11), (71) et (72) peuvent donc avoir lieu simultanément.

Dans le domaine $1 < c < 2{,}4\ n$, v est indépendant de c, et dans le domaine $c > 2{,}4\ n$, v est proportionnel à c dans l'acide agité. Nous en concluons que le fer se dissout selon les réactions (71) et (72) dans le domaine $1 < c < 2{,}4\ n$ et selon les réactions (10) et (11) dans le domaine $c > 2{,}4\ n$, et que ces deux couples de réactions ne sont pas simultanés. Nous avons observé en effet que $c = 2{,}4\ n$ est la limite au-dessous laquelle deux molécules $H{\cdot}OH$ sont adsorbés plus vite qu'une molécule $H{\cdot}NO_3$ et au-dessus de laquelle le phénomène inverse se produit.

Pour expliquer ce résultat nous admettrons, comme nous l'avons déjà signalé, que, s'il y a assez de $H_{ads.}$ apporté par l'eau, la réaction (44) a lieu de préférence à la réaction (11). $H{\cdot}NO_{3ads.}$ réagit comme $H{\cdot}NO_{3sol.}$ dans la réaction (15), et le fer se dissout comme si l'eau seule était active. Nous admettrons de même que $H{\cdot}OH_{ads.}$ réagit de préférence selon (51) et (53), $H{\cdot}OH_{ads.}$ remplaçant $H{\cdot}OH_{sol.}$ dans ces réactions à condition qu'il y ait assez de $NO_{3ads.}$. Dans ce cas, $H{\cdot}NO_{3ads.}$ et $H{\cdot}OH_{ads.}$ se remplacent mutuellement à la surface. Si $H{\cdot}NO_3$ est adsorbé plus lentement que $H{\cdot}OH$, $H{\cdot}NO_{3ads.}$ remplace simplement $H{\cdot}NO_{3sol.}$; si $H{\cdot}NO_3$ est adsorbé plus lentement que deux $H{\cdot}OH$, $H{\cdot}NO_{3ads.}$ remplace simplement $H{\cdot}NO_{3ads.}$ et $H{\cdot}OH_{sol.}$ Par conséquent, au-dessous de la limite $c = 2{,}4\ n$ la somme des nombres de molécules $H{\cdot}NO_3$ et $H{\cdot}OH$ adsorbées est effectivement égale à celui de molécules $H\ HO$ adsorbées, et de même, au-dessus de cette limite, à celui de molécules $H{\cdot}NO_3$ adsorbées.

Ce que nous venons de dire pour le fer s'applique aussi au nickel et aux alliages fer-chrome. Cependant, dans ces 2 cas il faut admettre que l'enlèvement de $H_{ads.}$ par la réaction (15) est un processus lent qui gouverne la vitesse de dissolution. Nous avons donc à faire avec le cas déjà discuté pour le fer dans le domaine $c < 1n$ avec agitation. Mais, si ce processus gouverne la vitesse de dissolution, l'agitation ne peut avoir aucun effet, ce qui est aussi montré par les mesures.

APPLICATION DU MÉCANISME PROPOSÉ

1. Cas du cuivre. ([1, 2, 3, 4])

L'adsorption et la décomposition des molécules $OH{\cdot}NO_2$ conduisent à la formation de CuO qui se dissout par le mécanisme discuté déjà vu. La vitesse de la réaction I : (7) + (8) est $k_2\, c\, (1-\alpha)\, (1-\Theta)$ et celle de la réaction II : (29) est $k_2'\, c\, \alpha\, [O]\, (1-\Theta)$. A l'équilibre ces deux réactions ont lieu à la même vitesse. Par suite :

$$k_1 c(1-\alpha)(1-\Theta) = k_2 c\alpha[O]\,(1-\Theta) \quad (73)$$

et

$$[O] = \frac{k_1}{k_2}\,\frac{1-\alpha}{\alpha}. \quad (74)$$

Nous admettrons que

$$k_1 \ll k_2 \quad (75)$$

Alors, $[O] = \sim 0$ et

$$\Theta = [OH] + [NO_3] = 2(1 - \Theta) \quad (76)$$

d'après (30). Cela nous donne

$$1 - \Theta = \frac{1}{3} \quad (77)$$

et

$$v = \frac{1}{3} k_1 c (1 - \alpha). \quad (78)$$

Le résultat (78) est en parfaite concordance avec les mesures sans agitation de la solution.

D'après la relation (73) la décomposition de OH.NO d'après la formule

$$OH \cdot NO_{ads.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{sol.} \quad (79)$$

à rapprocher de la réaction (24) pour la valeur de d[OH]/dt conduit à la valeur

$$1 - \Theta = \frac{1}{4} \quad (80)$$

qui n'est pas compatible avec les mesures. Nous pouvons en conclure que OH·NO se désorbe sans décomposition, par exemple par la réaction rapide :

$$OH \cdot NO_{ads.} + H \cdot NO_{3sol.} \rightarrow H_2O_{sol.} + NO_3 \cdot NO_{sol.} \quad (81)$$

Dans l'acide agité nous avons trouvé que $v = 0$ pour $\alpha > \frac{2}{3}$, ou :

$$\alpha > 2(1 - \alpha) \quad (82)$$

Mais pour $\alpha < \frac{2}{3}$, l'agitation n'influence que peu la vitesse de dissolution.

Dans l'acide agité il faut tenir compte aussi des molécules $H \cdot NO_{3ads.}$. Comme le cuivre ne déplace pas l'hydrogène d'un acide, la réaction (11) n'est pas possible à la surface du cuivre. Mais en présence d'$O_{ads.}$, des réactions correspondant à celles qui ont été discutées précédemment pour $H \cdot NO_{3sol.}$ sont possibles, avec le résultat global :

$$O_{ads.} + 2H \cdot NO_{3ads.} \rightarrow H_2O_{sol.} + 2NO_{3ads.} \quad (83)$$

Si la condition (82) est satisfaite, tout $O_{ads.}$ apporté par les molécules $OH \cdot NO_{2ads.}$ est consommé par les molécules $H \cdot NO_{3ads}$, la réaction (83) cesse et la surface se recouvre des molécules $H \cdot NO_{3ads.}$ qui ne peuvent pas se décomposer. Alors, pour $\alpha > 2(1 - \alpha)$, le cuivre ne se dissout pas dans l'acide nitrique agité.

Cependant, si $2(1 - \alpha) > \alpha$, il y a de l'$O_{ads.}$ restant après la réaction (83), et les molécules $H \cdot NO_{3ads.}$ n'interviennent pas dans la dissolution du CuO par les molécules $H \cdot NO_{3sol.}$ mais s'ajoutent aux molécules $H \cdot NO_{3sol.}$ en remplaçant un $CuO_{ads.}$ par un $Cu(NO_3)_{2sol.}$.

Sans agitation, en présence de NO_2, la réaction (59) entre $H \cdot NO_{3ads.}$ et $OH \cdot NO_{2sol.}$ enlève $H.NO_{3ads}$ Dans l'acide non agité les molécules $H \cdot NO_3$ n'ont aucun effet sur la vitesse de dissolution du cuivre.

Le mécanisme proposé conduit donc à une concordance parfaite avec les expériences pour une éprouvette suspendue verticalement dans une solution agitée ou non agitée. Pour expliquer les résultats obtenus avec une éprouvette étendue horizontalement sur le fond du flacon d'expérience il faut aussi qu'on envisage des réactions secondaires avec le N_2O_4 dans la couche près de la surface.

2. Cas du fer. [6]

Les résultats expérimentaux divers avec le fer ainsi que leur interprétation par le mécanisme envisagé ont été discutés déjà dans les paragraphes précédents au fur et à mesure que nous en avons eu besoin pour choisir entre les différentes possibilités de réaction. Nous avons trouvé que l'eau n'a aucun effet sur la dissolution du fer dans l'acide non agité en raison de sa réaction avec NO_2 ou N_2O_4 formé dans le processus de dissolution. Nous avons donc, dans ce cas, à faire seulement avec les molécules $H \cdot NO_3$ et $OH \cdot NO_2$.

Dans l'acide complètement dissocié les réactions essentielles sont I : (10) + (11), III : (15) (rapide), (12) (rapide), et $Fe + 2OH_{ads.} \rightarrow Fe(OH)_{2sol.}$ (rapide) (84).

D'où :

$$v = k_1 c (1 - \Theta) \quad (85)$$

Les mesures donnent $1 - \Theta = \frac{1}{3}$ pour la vitesse initiale dans le domaine $c < 2n$.

Ces réactions donnent à l'équilibre

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1 c \alpha (1 - \Theta) - k_3 c \alpha [H](1 - \Theta) = 0 \quad (86)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 c \alpha (1 - \Theta) - k_1 c \alpha [NO_3] = 0 \quad (87)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_3 c \alpha [H](1 - \Theta) - k_3 c \alpha [H][OH] = 0 \quad (88)$$

$$[H] = \frac{k_1}{k_3} = \sim 0 \quad (89)$$

$$[OH] = [NO_3] = 1 - \Theta \quad (90)$$

$$1 - \Theta = \frac{1}{3}. \quad (91)$$

Chaque molécule $H \cdot NO_{3ads.}$ dissout un atome Fe et

$$v = \frac{1}{3} k_1 c \quad (92)$$

ce qui est en parfaite concordance avec les mesures.

Dans le domaine $2 < c < 7{,}16\ n$ nous n'avons pas pu déterminer la vitesse initiale. Mais après quelque temps dans la solution, l'éprouvette se dissout à la vitesse

$$v = \frac{1}{6} k_1 c\alpha. \quad (93)$$

Cela indique que $1 - \Theta = 1/3$ comme tout à l'heure, mais qu'il faut deux molécules $H \cdot NO_{3ads.}$ pour dissoudre un atome Fe. Cela est expliqué par les formules (47) et (60) en admettant que $OH \cdot NO_{2ads.}$ peut être remplacé par $OH \cdot NO_{2sol.}$ dans (60).

Dans le domaine $c < 7{,}16$ le fer est passivé plus ou moins rapidement selon la concentration. Cela a été expliqué dans la discussion de la formule (60).

Dans l'acide agité, à partir des concentrations très faibles, le fer se dissout à une vitesse, qui croît approximativement linéairement avec la concentration. Dans ce domaine, $c < 1n$, la réaction (15) gouverne la vitesse de dissoultion du fer. Dans le domaine $1 < c < 2{,}4\ n$, le fer se dissout soit par les réactions (71) + (72), (15) et (84) soit par les réactions avec $H \cdot NO_3$. Nous constatons que la vitesse de dissolution ainsi que la limite $c = 2{,}4\ n$ calculées à partir du mécanisme envisagé sont en parfaite concordance avec les mesures. Nous ajoutons seulement que cela s'applique à la vitesse initiale. Il arrive souvent dans ce domaine que la vitesse de dissolution décroît avec le temps d'immersion.

Dans la région $c > 2{,}4\ n$ la vitesse de dissolution est égale à

$$v = \frac{1}{3} k_1 c. \quad (94)$$

Le fait que l'eau n'a aucun effet apparent sur la dissolution ici a été déjà expliqué. Les molécules $H \cdot NO_3$ contribuent autant à la dissolution que lorsqu'il n'y a pas d'agitation (92). Les molécules $OH \cdot NO_2$ réagissent d'après les réactions (7) et

$$H_{ads.} + OH \cdot NO_{2ads.} \rightarrow 2OH_{ads.} \text{ (rapide)} \quad (95)$$

Alors chaque, molécule $OH \cdot NO_{2ads.}$ dissout un atome Fe, et la vitesse de dissolution est

$$v = \frac{1}{3} k_1 c\alpha + \frac{1}{3} k_1 c(1 - \alpha) = \frac{1}{3} k_1 c \quad (96)$$

en concordance avec les mesures. Mais la réaction (95) exige qu'il y ait assez de $H_{ads.}$ apporté par les molécules $H \cdot NO_3$ adsorbées, c'est-à-dire :

$$\alpha > 1 - \alpha \quad (97)$$

Si cette condition n'est pas satisfaite, $OH \cdot NO_{2ads.}$ se décompose selon :

$$OH \cdot NO_{2ads.} \rightarrow OH_{ads.} + NO_{ads.} + O_{ads.} \quad (98)$$

et le fer est rendu passif par l'oxydation. La limite $1 - \alpha = \alpha$ a lieu pour $c = 8{,}8\ n$. Cette limite est en assez bonne concordance avec les mesures.

4. Cas du nickel. [8]

Nous limitons la discussion dans ce mémoire au domaine de dissociation complète de l'acide. Comme les vitesse de dissolution du nickel et des alliages fer-chrome sont de la même forme, à savoir

$$v = \text{const.} \times \sqrt{c} \quad (99)$$

nous admettrons le même mécanisme de dissolution dans les deux cas, bien que les valeurs de la constante dans la formule (99) soient différentes.

Nous avons déjà souligné que la formule (99) ne s'explique que par un équilibre entre les réactifs engagés dans le mécanisme de dissolution. Pour cet équilibre nous prenons l'équilibre (36) avec les réactions auxiliaires suivantes :

I : (10) + (11), (46);
III : (15), (15) + (42) + (43), (54);
IV : (11) + (12), (51) ;
V : (51) avec $H \cdot OH_{ads.}$ au lieu de $H \cdot OH_{sol.}$;
VI : (50); ainsi que (12) et (84) avec Ni au lieu de Fe.

Nous admettrons que la réaction (15) est lente et, par conséquent, que $[H] = \sim 1$. Il s'en suit que $[OH] \ll 1$, $[NO_3] \ll 1$ et $[NO] \ll 1$. En effet, nous montrerons que $[NO] \ll [OH] = [NO_3]$. La vitesse de dissolution est donc

$$v = k_3 c[H](1 - \Theta). \quad (100)$$

La valeur de $(1 - \Theta)$ est déterminée par l'équilibre (36) dont la constante d'équilibre soit K.

A l'équilibre nous obtenons les équations suivantes pour les concentrations des ions et radicaux :

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1 c(1 - \Theta) + k_4 mc(1 - \Theta) - k_3 c[H](1 - \Theta) = 0 \quad (101)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_4 mc(1 - \Theta) - k_4 mc[OH] + k_3 c[H](1 - \Theta) - k_3 c[H][OH] - k_5 c[NO][OH] = 0 \quad (102)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 c(1 - \Theta) - k_1 c[NO_3] - k_3 c[H]^2[NO_3] - k_5 mc[NO][NO_3] = 0 \quad (103)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_3 c[H]^2(1 - \Theta)^3 - k_5 mc[NO][NO_3] - k_6 c[NO][OH] = 0 \quad (104)$$

$$\frac{d(OH \cdot NO)}{dt} = k_5 mc[NO][NO_3] + k_4 mc[NO][NO_3] \quad (105)$$

$$\frac{d(NO \cdot NO_3)}{dt} = k_3 c[H]^2[NO_3] + k_6 c[NO][HO] + k_1 c(1 - \Theta)[NO] \quad (106)$$

où mc est la concentration de l'eau et (OH NO)

celle d'OH · NO dans la solution d'acide. Cela donne, en admettant que $k_4 \ll k_5$ et $k_1 \ll k_6$, et avec

$$k_1c + k_4mc \gg k_3c \quad (107)$$

$$[H] = \sim 1 \quad (108)$$

$$[OH] = [NO_3] = 1 - \Theta \quad (109)$$

$$[NO] = \frac{k_3c}{k_5mc + k_4c}(1-\Theta)^2 \quad (110)$$

$$1 - \Theta = \sqrt{\frac{K}{c}\frac{k_5mc + k_6c}{k_5 - k_6K}} \quad (111)$$

Pour que $1 - \Theta$ soit réel il faut que

$$k_5 > k_6K \quad (112)$$

Nous admettrons que K est assez petit et que

$$k_5 \gg kK_6 \quad (113)$$

$$k_5mc \gg k_6c \quad (114)$$

Dans ce cas

$$1 - \Theta = \sqrt{\frac{Kmc}{c}} \quad (115)$$

et

$$v = k_3\sqrt{Kmc}\sqrt{c} \quad (116)$$

Mais si, au contraire,

$$k_5mc \ll k_6c \quad (117)$$

nous obtenons à partir de (111)

$$1 - \Theta = \sqrt{K\frac{k_6}{k_5}} \quad (118)$$

$$v = k_3\sqrt{K\frac{k_6}{k_5}}\, c \quad (119)$$

Sans connaître les valeurs de k_3 et K nous ne pouvons pas avoir de preuves quantitatives de l'accord expérimental avec ces derniers relations.

L'hypothèse (107) n'a pas d'influence sur (109), (110), (111) et (116). En effet, on obtient les mêmes résultats en admettant que :

$$k_1c + k_4mc \ll k_3c \quad (120)$$

Evidemment, dans ce cas la formule (100) n'est pas valable. Il faut donc chercher la différence entre le fer et le nickel dans la condition (112). Nous avons déjà admis que la réaction (53) sur le fer engage d'abord $H \cdot OH_{ads.}$. Si nous admettons aussi, que $H \cdot OH_{ads.}$ seulement et non $H \cdot OH_{sol.}$ est effectif dans cette réaction, cela revient à admettre que $k_5mc \ll k_6c$ ou même que $k_5 < k_6K$. Pour le nickel, cependant, il faut que les conditions (113) et (114) soient satisfaites. S'il n'est pas nécessaire que le H · OH soit adsorbé pour réagir d'après la formule (51), k_5 et k_6 doivent être du même ordre. Dans le domaine de concentration considéré, $mc > 15\,c$. La condition (114) doit donc être satisfaite. La condition (112) est aussi satisfaite si $K < 1$.

4. Alliages fer-chrome. [9]

Ce que nous venons de voir au sujet du nickel s'applique aussi aux alliages fer-chrome. La formule empirique (99) est la même dans les deux cas. Mais la constante est différente pour le nickel et les alliages fer-chrome, et décroît au fur et à mesure que la teneur en chrome augmente. Cela est en accord avec la formule (116), parce que l'énergie d'activation de la réaction (15) dépend de la nature de la surface par laquelle $H_{ads.}$ est retenu.

Evidemment, un atome Cr entouré par des atomes Fe est différent d'un atome Cr entouré par des atomes Cr. Il en est de même pour un atome de fer. Les alliages fer-chrome peuvent avoir ainsi des propriétés entièrement différentes de celles des métaux purs. Il est possible que les propriétés changent d'une manière continue du fer au chrome au fur et à mesure qu'on ajoute du chrome au fer, En effet, les moments magnétiques de saturation des alliages de substitution, à savoir des solutions métalliques idéales, montrent que le nombre d'électrons 3*d* célibataires d'un atome d'un métal de transition est une fonction continue de la densité moyenne d'électrons ([19]). Ils montrent aussi que les alliages fer-chrome sont des solutions idéales à cet égard ([19]). Il est bien connu que les propriétés catalytiques d'un alliages sont liées à la configuration électronique, en particulier à celle des électrons 3*d* ([20]). Il faut par suite s'attendre à ce que les réactions sur une surface dépendent, en général, de la configuration électronique.

Il suit de cette discussion qu'on ne peut pas considérer les atomes Fe et les atomes Cr séparément, même aux teneurs en Cr les plus faibles. Car un atome de Cr n'influence pas seulement les atomes de Fe les plus proches mais aussi, par densité électronique de l'alliage, les atomes de Fe les plus éloignés.

D'autre part, les propriétés d'un atome de Cr sont entièrement différentes dans l'alliage fer-chrome de celles du métal pur. En effet, le chrome est effectivement un métal de transition dans les alliages fer-chrome mais un métal ordinaire à l'état pur. Par conséquent, nous ne pouvons pas admettre un changement continu des propriétés de l'alliage de celles du fer pur à celles du chrome pur, mais seulement de celle du fer pur à celles d'un alliage à teneur limitée en chrome.

Le nombre des électrons 3*d* célibataires par atome dans les alliages fer-chrome est une fonction linéairement décroissante de la teneur en chrome. Nous pouvons donc nous attendre à ce que l'énergie d'activation E_3 de la réaction (15) soit aussi une

fonction linéaire de la teneur en chrome. Les mesures indiquent que c'est ce qui se passe.

Malheureusement, à défaut d'alliages purs, il a fallu faire les mesures avec des alliages contenant environ 0,07 % de carbone. Cela suffit pour qu'une proportion considérable du chrome passe à l'état de carbures. Il est indifférent que ce soient des carbures de fer ou de chrome. Les alliages aux faibles teneurs en chrome se dissolvent pratiquement comme l'acier doux sans chrome. Mais aux hautes teneurs en chrome nous avons trouvé une décroissance exponentielle de v avec une teneur en chrome croissante.

Pour les alliages fer-chrome la formule empirique s'applique seulement aux vitesses de dissolution initiales. Aux teneurs en chrome inférieures à 8 %, les alliages sont passivés après un temps d'immersion qui varie avec la teneur en chrome et avec la concentration de l'acide. En principe, ces alliages semblent être passivés dans l'acide incomplètement dissocié seulement, c'est-à-dire au-dessus de $c = 3{,}35\, n$. Mais l'alliages à 13 % de chrome se passive déjà à $c = 0{,}15\, n$, la concentration la plus faible employée dans nos expériences.

Bien que les propriétés mêmes des alliages fer-chrome n'aient que à priori peu de rapports avec les réactions de l'acide nitrique, quelques commentaires sur la passivité et la passivation de ces alliages sont nécessaires.

Abstraction faite des mesures dans l'acide nitrique et des propriétés physiques de ces alliages, on sait qu'un alliage fer-chrome n'est « inoxydable » que pour une teneur minimum en chrome, d'environ 12 %. La variation continue de la densité électronique, dont nous avons parlé plus haut, peut expliquer la variation continue de E_3 et de la vitesse de dissolution initiale de l'alliage, mais elle ne peut pas expliquer sa passivation soudaine. En effet, pour l'activité catalytique des mélanges alumine-chrome ([20]), on a trouvé la même limite. Il faut en conclure que de la teneur en chrome correspondant à la passivation des alliages fer-chrome la densité superficielle du chrome intervient pour ce qui est de la réactivité. Cela est plus évident dans le cas de dissolution d'un alliage fer-chrome que dans le cas de la catalyse ou des réactions de surface, parce que l'alliage rend à la solution des atomes Fe et Cr séparés et non des atomes alliés.

A notre reconnaissance, les seules mesures de la vitesse de dissolution du chrome pur sont celles de Kurtepov et Akimov ([21]). Ces mesures montrent que la vitesse de dissolution du chrome est de l'ordre de celle de l'aluminium, c'est-à-dire que le chrome pur et passif dans l'acide nitrique. Evidemment, aux teneurs en chrome assez faibles, le chrome est rendu actif par le fer, et aux teneurs en chrome assez élevées le fer est rendu passif par le chrome. En admettant qu'un atome de Cr ne peut passiver que les atomes de Fe voisins, le nombre de coordination étant z, nous arrivons à ce qu'il faut $\frac{1}{z}$ atomes Cr par Fe pour rendre l'alliage passif. Pour z nous prenons le nombre de coordination de la maille du cube centré, $z = 8$, ce qui donne 11 % de chrome pour que l'alliage soit passif.

Dans le mémoire relatif aux alliages fer-chrome ([9]), la dispersion des résultats obtenus pour l'acier doux et pour les alliages L 2 409, L 2 405 et L 2 404 ne nous permet pas d'en faire une analyse quantitative. Cependant, nous pouvons en tirer certaines conclusions.

Le fait que ces matériaux soient passivés pour $1 - < \alpha \frac{1}{2} \alpha$ comme le fer Armco dans l'acide non agité et pas pour $1 - \alpha > \alpha$ comme le fer Armco dans l'acide agité montre que $NO \cdot NO_3$ formé dans les réactions de surface reste sur la surface et à son voisinage en dépit de l'agitation.

En admettant que les produits résultant de la relation (51) restent adsorbés à la surface selon :

$$NO_{ads.} + NO_{3\,ads.} + H \cdot OH_{sol.} \rightarrow OH\ NO_{ads.} + H \cdot NO_{3\,ads.} \qquad (122)$$

il est clair qu'une molécule $H \cdot NO_3$, une fois adsorbée, reste sur la surface et peut dissoudre un nombre quelconque d'atomes de Fe en réagissant avec l'eau de la solution. Ce mécanisme correspond à celui qui a été proposé pour la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique ([10]); il explique que la vitesse de dissolution est plus grande que la vitesse d'adsorption et indépendante de la température. Il explique aussi l'effet de l'agitation. Cependant, ce phénomène a été observé seulement dans l'acide incomplètement dissocié. Cela indique, soit un rôle direct des molécules $OH \cdot NO_2$, soit la formation du $NO_{ads.}$ nécessaire à partir des molécules $OH.NO_{ads.}$.

Pour expliquer la différence entre le fer Armco et l'acier doux il faudrait des études, qui manquent encore, du rôle du carbone dans les réactions. Nous avons déjà remarqué que l'acier doux se dissout dans l'acide chlorhydrique beaucoup plus vite que le fer Armco, en raison de l'effet accélérateur du carbone sur l'arrachement de l'hydrogène adsorbé. Cet effet est analogue à celui du fer, impureté de l'aluminium, dont on a étudié la dissolution dans l'acide chlorhydrique. D'autre part, la présence du carbone dans le fer n'a aucun effet appréciable sur la dissolution du fer dans l'acide sulfurique, qui est gouvernée aussi par l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé. Cette différence s'explique par les modes différents d'arrachement de l'hydrogène adsorbé, dans l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique il est arraché par réaction avec l'acide; dans l'acide sulfurique il y a recombinaison des atomes d'hydrogène et formation de bulles d'hydrogène gazeux.

5. Conclusions.

Les mécanismes proposés pour le cuivre, le fer et le nickel dans l'acide nitrique ne diffèrent les uns des autres que par les valeurs des constantes de vitesse, et sont à rapprocher du mécanisme proposé pour la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique. De plus le mécanisme proposé pour le fer dans l'acide chlorhydrique correspond étroitement à celui proposé pour l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Cette possibilité de généralisation, donne un fort appui aux mécanismes proposés, d'autant plus qu'ils permettent le calcul de la vitesse de dissolution et des limites de passivation.

Nous avons fait abstraction des réactions chimiques entre acide et produits des réactions sur la surface du métal et au voisinage. Si le volume de la solution est assez grand, ces réactions n'ont aucun effet sur la dissolution du métal. Par conséquent, l'étude de la dissolution ne donne aucun renseignement sur elles.

***

Ce travail et les travaux expérimentaux sur lesquels il s'appuie ont été faits dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Avesta, Suède. Nous tenons à exprimer notre gratitude à la Direction de cette Société pour l'autorisation de publier ce mémoire. L'auteur remercie les collaborateurs techniques, Mlles Katarina LIDÉN, Lilian JOHANSSON, Mona HELLBERG, Said LAGERHOLM, et M. Janis LAUBERTS.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **265**, 332.
(2) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **266**, 118.
(3) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **266**, 130.
(4) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1952 **269**, 210.
(5) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1952, **269**, 117.
(6) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1953, **273**, 101.
(7) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1952, **269**, 213.
(8) T. G. Owe BERG. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**.
(9) T. G. Owe BERG. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**.
(10) T. G. Owe BERG. — *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 141.
(11) T. G. Owe BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **265**, 338.
(12) T. G. Owe BERG. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 617.
(13) G. SMID et H. SPÄHN. — *Mitt. Forsch.* Ges. Blechverarbeitung, **1952**, 93 et communication privée.
(14) N. ISGARISCHEW et S. SCHAPIRO. — *Z. physik. Chem.*, 1929, **A 140**, 223.
(15) H. ENDO et H. KAWASÉ. — *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1 st. Ser.*, K. Honda Anniv. Vol. **1936**, 969.
(16) J. H. WHITELEY et A. F. HALLIMOND. — *Iron Steel Inst., Cornegie Schholarship*, 1918, **9**, 1.
(17) W. PETERS. — *Z. anorg. Chem.*, 1919, **107**, 313.
(18) J. H. SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1741.
(19) T. G. Owe BERG. — *J. phys. radium*, 1951, 12, 418.
(20) P. W. SELWOOD. — *Advances in Catalysis*, 1951, **3**, 27.
(21) M. M. KURTEPOV et G. V. AKIMOV. — *Doklaky Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1952, **87**, 795.

N° 22. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DES AMINO-ACIDES

II. — α-Alanine. Méthode conductimétrique et méthode de la fonction de formation.

par Jean CURCHOD.

(École Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de Chimie Physique.)

(Manuscrit reçu le 29.3.55.)

SOMMAIRE

En se servant des titrages conductimétriques il a été possible de mettre qualitativement en évidence les deux complexes Cu(α-alanine) et $Cu(\alpha\text{-alanine})_2$. Puis après avoir modifié la méthode de la fonction de formation de J. Bjerrum de façon à pouvoir l'utiliser dans l'étude des complexes métalliques des amino-acides, nous l'avons employée dans le cas de l'α-alanine. Nous avons obtenu un excellent recoupement des résultats trouvés par la méthode des variations continues. En particulier il a été possible d'atteindre les constantes thermodynamiques des deux complexes formés à partir de l'ion négatif de l'α-alanine.

I. — INTRODUCTION.

Après avoir fait une étude à peu près complète des complexes cuivriques de l'α-alanine en utilisant une méthode dite « électrospectrophotométrique », il nous a paru intéressant de vérifier, en employant une autre technique les résultats trouvés. La méthode électrospectrophotométrique étant assez longue nous en avons cherché une autre permettant d'obtenir rapidement le nombre et la nature des complexes qui se forment dans les mélanges cuivre-α-alanine, de manière à pouvoir l'associer à la méthode de la fonction de formation que nous étudierons plus loin et qui elle, d'une manière également rapide permet d'obtenir les constantes de dissociation à condition bien entendu que nous sachions au préalable les complexes qui se forment.

C'est pourquoi nous avons pensé aux titrages conductimétriques et effectivement cette méthode nous a donné de très bons résultats.

II. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE.

La mesure des conductibilités étant suffisamment connue nous ne donnerons pas le principe de la méthode et nous nous contenterons de souligner quelques points importants.

Nous savons que pour qu'une réaction puisse donner lieu à un titrage conductimétrique il faut qu'elle s'accompagne d'une variation de conductibilité, soit que le nombre total des ions varie, soit que le nombre total des ions restant constant, des ions de mobilité donnée soient remplacés par des ions de mobilité nettement différente.

Dans les titrages conductimétriques du cuivre par les acides aminés et inversement, il y a variation du nombre des ions de la solution et de plus les ions complexes ont certainement des mobilités très différentes de celle des ions Cu^{++} présents dans la solution au départ. Il est donc très vraisemblable de penser que ces titrages permettront la mise en évidence des complexes et même leur séparation qualitative.

A. — Appareillage et Solutions.

Nous employons un montage de Kohlrausch. La source de courant est un émetteur à lampes Racia donnant les deux fréquences de 50 et 1 000 périodes par seconde. C'est d'ailleurs uniquement cette dernière qui nous a servi.

Le courant après passage à travers la cellule, étant trop faible pour obtenir une mesure précise, nous avons utilisé un amplificateur à trois étages, possédant un coefficient d'amplification pouvant aller jusqu'à 10 000 fois. Le pont à fil est un pont enroulé Leeds et Northrup de haute précision (pont de 10 mètres avec possibilité d'adjonction de deux résistances terminales, le transformant en un pont de 30 mètres). La boîte de résistances est une boîte A.O.I.P. à 6 décades de précision 0,1 %.

Toutes les connexions sont faites en fils blindés dont les gaines sont reliées à la terre. Nous n'avons par contre mis ni l'amplificateur, ni l'émetteur à la terre comme cela se fait quelquefois.

Enfin, nous savons que la température a une très grosse influence sur les conductibilités (si l'on veut

obtenir une présicion de 0,1 % il faut contrôler la température à 0,05° près). C'est pourquoi nous avons utilisé un thermostat nous permettant de garder la température constante durant le titrage.

Comme il était intéressant de suivre les variations du pH au fur et à mesure de l'addition du réactif titrant, et qu'il était impossible de faire les deux mesures en même temps, nous les avons faites corrélativement dans deux vases distincts placés dans le même thermostat. La mesure du pH est effectuée à l'électrode de verre au moyen d'un pH-mètre Radiometer type 22.

Nous avons été forcés de proscrire l'agitation magnétique des solutions étant donné les perturbations, apportées dans les mesures des conductibilités par la présence d'un barreau aimanté au voisinage des deux électrodes de platine.

Les mesures sont faites de 10 en 10 mn de façon à ce que l'équilibre de température soit réalisé.

Les solutions utilisées (préparées à partir de produits soigneusement purifiés) sont : $Cu(NO_3)_2$ — 0,1M et α-alanine — 0,2 M. Celles-ci sont amenées à des pH relativement bas ou élevés par addition de quelques gouttes de HNO_3 ou KOH convenablement choisis.

L'eau est bidistillée dans un appareil en quartz; sa conductibilité est de l'orde de 1.10^{-6} mho/cm.

B. — Corrections.

Pour obtenir des courbes uniquement représentatives des variations des conductibilités dues à la présence ou à la transformation des différents complexes au cours du titrage, nous avons dû effectuer un certain nombre de corrections (correction de dilution, correction pour les conductibilités des ions H^+ et OH^-).

C. — Résultats.

Nous avons fait six titrages conductimétriques du cuivre par l'α-alanine et réciproquement. Nous n'allons donner les résultats que de deux séries.

1. — *Série A.*

Nous avons titré par $Cu(NO_3)_2$ — 0,1017 M le mélange suivant :

— 2 cm³ α-alanine 0,2 M (amenée préalablement à pH = 9,77 par KOH concentrée — 37,75 cm³ H_2O (bidistilleé) — 0,25 cm³ KOH 0,98 M.

La cellule utilisée possédait une constante du vase égale à 0,740 cm^{-1} et la température était de 25°.

La courbe représentative du titrage est donnée par la figure 16. Elle présente deux points anguleux. Le premier a lieu pour une addition de $Cu(NO_3)_2$ de 2 cm³ ce qui correspond bien au complexe $Cu(\alpha\text{-alanine})_2$ puisque la concentration de la solution d'α-alanine est deux fois plus grande que celle de la solution de cuivre.

Le deuxième point anguleux se produisant pour $n = 4$ cm³ correspond bien au complexe Cu(α-alanine).

De plus, le point d'équilibre du $Cu(\alpha\text{-alanine})_2$ se produit pour un pH = 6,88 ce qui est parfaitement conforme à ce que nous avons déjà trouvé au point de vue zone d'existence de ce complexe. La brisure très accentuée obtenue dans la courbe nous montre que les mobilités des deux complexes

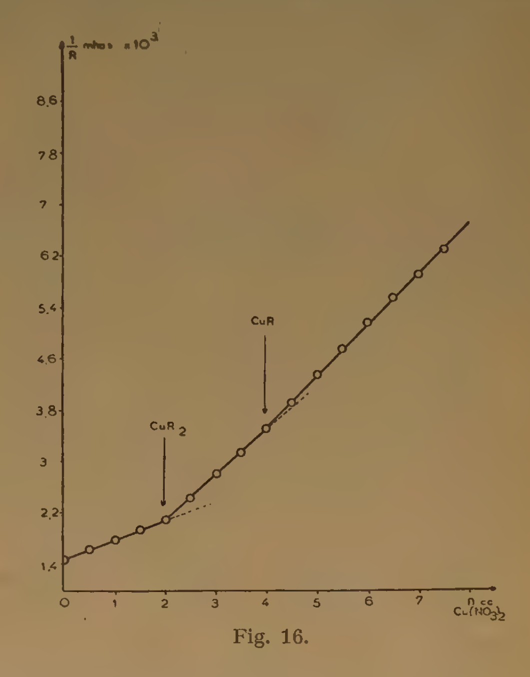


Fig. 16.

Cu(α-alanine) et $Cu(\alpha\text{-alanine})_2$ sont certainement assez différentes.

Au contraire, le point d'équivalence du Cu(α-alanine) est relativement moins net. Ce deuxième point anguleux se produit pour un pH de 5,61 ce qui est très correct au point de vue domaine d'existence de ce complexe.

En conclusion, ce titrage conductimétrique met bien en évidence les deux complexes Cu(α-alanine) et $Cu(\alpha\text{-alanine})_2$ déjà caractérisés par électrospectrophotométrie.

Dans cette partie de notre travail, nous continuerons toujours à parler des deux complexes sans mentionner leurs charges puisqu'il est bien évident que nous ne pourrons pas distinguer par cette méthode plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes puisque tous les complexes Cu(α-alanine) sont mis en évidence par un point anguleux se produisant pour 4 cm³ de $Cu(NO_3)_2$.

Néanmoins nous pouvons faire une remarque

purement qualitative d'ailleurs, au sujet des complexes Cu(α-alanine)$_2$ chargés. En effet, au début du titrage le pH étant égal à 10,31 presque toute l'α-alanine est à l'état d'ion négatif R^-. L'addition des premières gouttes de $Cu(NO_3)_2$ produit certainement une complexion immédiate à l'état de complexe CuR_2 non chargé. Par conséquent la conductibilité devrait décroitre puisque la quantité d'ions négatifs diminue et qu'ils sont remplacés par des ions non chargés. Or, nous trouvons expérimentalement que la courbe croît. Il est donc très plausible d'admettre que cette croissance est due à l'apparition en même temps que du complexe CuR_2, des complexes CuR^+ d'abord, puis ensuite CuR_2^{++} qui seraient responsables de l'inclinaison de cette partie de la courbe de titrage.

2. — *Série B.*

Nous avons titré par l'α-alanine 0,2 M (amenée à pH = 10,30) le mélange suivant : — 5 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1017 M — 34,9 cm³ H_2O bidistillée — 3 gouttes KOH 0,98 M.

La courbe (fig. 17) présente encore deux points

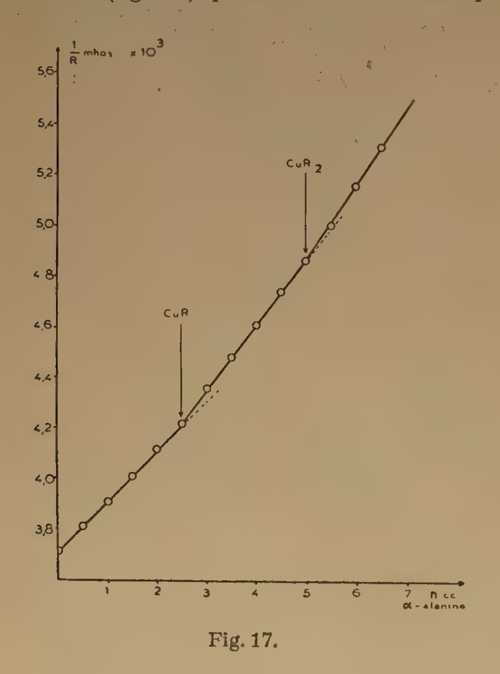


Fig. 17.

anguleux. Le premier qui a lieu pour une quantité ajoutée d'α-alanine de 2,5 cm³, correspond au composé Cu(α-alanine). Le deuxième correspondant à 5,1 cm³ d'α-alanine est le point d'équivalence du complexe Cu(α-alanine)$_2$.

Nous mettons donc encore bien en évidence, par ce titrage effectué en sens inverse du précédent, les deux complexes Cu(α-alanine) et Cu(α-alanine)$_2$.

3. — *Autres séries.*

Les quatre autres titrages effectués en faisant varier les quantités respectives des deux réactifs, conduisant à des résultats qui confirment ceux que nous venons d'établir, nous n'avons pas cru bon de les donner.

D. — Conclusions.

La méthode conductimétrique permet de mettre en évidence deux complexes : Cu(α-alanine) et Cu(α-alanine)$_2$; tous deux apparaissent nettement sur chaque courbe de titrage, que celui-ci soit effectué dans un sens ou dans l'autre.

La même technique avait déjà été utilisée par Li et Doody [10] mais les résultats obtenus par ces auteurs sont moins complets et moins probants. En effet chacune de leurs courbes ne présente qu'un point anguleux, d'ailleurs peu net; le complexe formé (CuR ou CuR_2) dépendant du sens dans lequel est fait le titrage.

Pour que les points d'équivalence soient suffisamment marqués, il faut que la variation de conductibilité au cours du titrage soit aussi grande que possible. D'où la nécessité d'éviter tout excès d'ions étrangers en particulier d'ions OH^-. C'est pourquoi nous avons amené l'acide aminé à l'état de sel en le neutralisant par la quantité juste suffisante de potasse.

D'autre part, il est primordial que, au voisinage de chaque point d'équivalence la variation du pH ne soit pas trop rapide, de façon que la zone d'existence du complexe puisse être parcourue. D'où l'emploi de solutions de concentrations soigneusement choisies et amenées à des pH convenables.

Si l'on a soin de se placer dans certaines conditions, les titrages conductimétriques sont donc des moyens rapides de mettre en évidence qualitativement les différents complexes existant entre les métaux et les acides aminés.

Cette méthode est extrêmement utile, en association avec celle de la fonction de formation que nous allons étudier maintenant et qui permet de déterminer les constantes de dissociation des complexes ainsi caractérisés.

III. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION.

A. — Étude Théorique.

Cette méthode est une application de celle indiquée par J. Bjerrum [11] pour le calcul des constantes de dissociation de plusieurs complexes successifs. De

très nombreux auteurs (12) (13) l'ont utilisée depuis et en particulier MALEY et MELLOR (14), ALBERT (15) et PERKINS (16) l'ont employé dans le cas des complexes des acides aminés.

Cependant la méthode de calcul de ces auteurs est à la fois peu claire et incomplète; de plus, ils n'envisagent que les seuls complexes formés à partir de l'ion négatif de l'amino-acide, car la méthode n'est en effet applicable qu'aux complexes de forme CuR_n à la condition expresse que, quand n croît d'une unité, la charge du complexe diminue également d'une unité. Or, nous avons montré l'existence de cinq complexes, deux du type 1 — 1 et trois du type 1 — 2.

C'est pourquoi nous avons été obligés de modifier la méthode de BJERRUM, pour tenir compte, d'une part du fait que l'agent complexant est, non pas une molécule simple, mais une molécule pouvant exister sous quatre formes différentes, d'autre part des complexes formés à partir de deux ions différents R^- et $R^{\pm}$.

Nous allons donc, d'abord, envisager le cas simple des complexes successifs formés uniquement à partir de l'ion R^-, puis nous verrons ensuite comment la méthode peut être adaptée au cas de plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes.

1. — *Expression de la « fonction de formation » dans le cas de l'existence des complexes formés uniquement à partir de l'ion* R^-.

L'expérience consiste à titrer par une base un mélange acide aminé-sel de cuivre et à mesurer le pH; le mélange ayant été préalablement amené à un pH assez bas par une addition convenable d'acide.

Nous posons :

C_0 = concentration initiale en Cu^{++} [sous forme de $Cu(NO_3)_2$].
aC_0 = concentration initiale en H^+ (sous forme de HNO_3).
mC_0 = concentration initiale en acide aminé.
xC_0 = concentration en potasse ajoutée à un instant donné.

Bien que nous ayons mis précédemment en évidence, l'existence de cinq complexes CuR^{++}, CuR^+ CuR_2^{++}, CuR_2^{+}, CuR_2, le second et le dernier, formés à partir de l'ion R^- sont tellement prédominants que l'on peut, sans commettre une grande erreur, négliger les trois autres.

Dans ces conditions :

$$(27)\quad (Cu^{++}\ \text{total}) = C_0 = (Cu^{++}) + (CuR^+) + (CuR_2)$$

$$(28)\quad (R\ \text{total}) = mC_0 = (R^{\pm}) + (R^+) + (R^-) + (CuR^+) + 2(CuR_2).$$

Nous pouvons écrire en outre la relation exprimant la neutralité électrique de la solution :

$$(29)\quad (R^+) + (CuR^+) + 2(Cu^{++}) + (K^+) + (H^+) = (NO_3^-) + (R^-) + (OH^-).$$

A ces équations nous devons adjoindre les deux relatives aux équilibres de dissociation de l'amino-acide.

$$(30)\ (31)\quad \frac{(R^-)[H^+]}{(R^{\pm})} = K'_A \quad \text{et} \quad \frac{(R^{\pm})[H^+]}{(R^+)} = K'_B.$$

Le nombre moyen $\bar{n}$ de groupements complexants liés à un atome central a été appelé par J. BJERRUM « fonction de formation ». Il est égal ici à :

$$(32)\quad \bar{n} = \frac{(CuR^+) + 2(CuR_2)}{C_0}$$

et peut s'écrire aussi en tenant compte de la relation tion (28)

$$(33)\quad (m - \bar{n})\, C_0 = (R^{\pm}) + (R^+) + (R^-).$$

Enfin en utilisant les diverses équations précédentes pour éliminer $(R^{\pm})$ (R^+) et (R^-) on obtient une expression de la fonction de formation qui ne fait intervenir qu'une grandeur accessible à l'expérience : la concentration des ions H^+ puisque celle-ci peut être déduite de la mesure du pH si l'on confond les activités avec les concentrations.

Cette expression est la suivante :

$$(34)\quad \bar{n} = \frac{[xC_0 - aC_0 + (H^+) - (OH^-)]}{C_0\left(1 + 2\dfrac{(H^+)}{K'_B}\right)} \cdot \left[1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}\right] - m\,\frac{\dfrac{K'_A}{(H^+)} - \dfrac{(H^+)}{K'_B}}{1 + 2\dfrac{(H^+)}{K'_B}}$$

On peut donc en conclure qu'en titrant par la potasse un mélange Cu^{++}-acide aminé (ce dernier corps étant en excès au départ) et en calculant la fonction de formation au cours du titrage, nous déterminerons immédiatement le nombre maximum des complexes qui existent suivant que $\bar{n}$ variera de 0 à 1, de 0 à 2...

Il n'est pas possible, en effet, de savoir par cette méthode le nombre exact de complexes qui se forment puisque le fait que $\bar{n}$ varie de 0 à 2, par exemple, peut aussi bien signifier la formation des complexes CuR^+ et CuR_2 que celle de CuR_2 seul.

C'est pour cette raison qu'il nous a paru nécessaire de déterminer par la conductimétrie, avant tout emploi de cette méthode, le nombre et la nature des complexes qui existent dans le système.

Et de plus, tout ceci n'est valable qu'à la condition expresse qu'il n'existe que les complexes CuR^+ et CuR_2 ou tout au moins que s'il s'en forme d'autres, ceux-ci soient négligeables devant les premiers nommés.

Nous allons chercher maintenant à déterminer les constantes de dissociation des deux complexes.

2. — *Détermination des constantes de dissociation.*

La concentration totale de l'acide aminé libre est donnée par la relation (33) qui à l'aide des équations (30) et (31) permet d'atteindre (R^-). On a en effet :

$$(35) \qquad (R^-) = \frac{C_0(m-n)}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A K'_B}}.$$

Pour chaque pH mesuré, $\bar{n}$ est connu (relation (34), donc (R^-) est calculable.

En posant :

$$p(R^-) = -\log(R^-)$$

on construit la courbe : $\bar{n} = f[p(R^-)]$ dite « courbe de formation », qui, ainsi que l'a montré Bjerrum permet d'obtenir les valeurs des constantes de dissociation des complexes successifs formés.

a) 1re *Méthode : Méthode par approximations successives.*

L'équation (32) s'écrit en tenant compte de la relation (27)

$$(36) \qquad \bar{n} = \frac{\frac{(CuR^+)}{(Cu^{++})} + 2\frac{(CuR_2)}{(Cu^{++})}}{1 + \frac{(CuR^+)}{(Cu^{++})} + \frac{(CuR_2)}{(Cu^{++})}}$$

En remplaçant les rapports figurant dans cette relation, par leurs valeurs tirées des expressions des constantes de dissociation des deux complexes :

$$\frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} = K'_1 \qquad \text{et} \qquad \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} = K'_2$$

nous obtenons :

$$(37) \qquad \bar{n} + (\bar{n}-1)(R^-)\frac{1}{K'_1} + (\bar{n}-2)(R^-)^2\frac{1}{K'_2} = 0.$$

Il est commode de faire apparaître la constante de formation du complexe CuR_2 à partir de CuR^+ c'est-à-dire :

$$(38) \qquad \frac{(CuR^+)(R^-)}{(CuR_2)} = \rho'_2$$

qui est égale au rapport K'_2/K'_1.

Si nous introduisons cette constante dans l'équation (37) il vient :

$$(39) \qquad \bar{n} + (\bar{n}-1)(R^-)\frac{1}{K'_1} + (\bar{n}-2)(R^-)^2\frac{1}{K'_1\rho'_2} = 0.$$

On peut tirer $\frac{1}{K'_1}$ et $\frac{1}{\rho'_2}$ de cette équation et nous trouvons :

$$(40) \qquad \frac{1}{K'_1} = \frac{1}{(R^-)} \cdot \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) + (2-\bar{n})(R^-)\,1/\rho_2}$$

$$(41) \qquad \frac{1}{\rho'_2} = \frac{1}{(R^-)} \cdot \frac{(\bar{n}-1) + \bar{n}\,K'_1/(R^-)}{(2-\bar{n})}$$

Bjerrum a montré que, dans le cas général on peut obtenir une valeur approchée de la constante d'équilibre du complexe CuR_n en supposant que pour $n = n - 1/2$ on a des quantités à peu près égales de CuR_{n-1} et CuR_n, ce qui conduit, pour nos deux complexes, aux expressions suivantes :

$$(42) \qquad \frac{1}{K'_1} = \frac{1}{(R^-)_{\bar{n}=1/2}} \cdot \frac{1}{\left[1 + 3\frac{(R^-)_{\bar{n}=1/2}}{\rho'_2}\right]}$$

$$(43) \qquad \frac{1}{\rho'_2} = \frac{1}{(R^-)_{\bar{n}=3/2}} \cdot \left[1 + 3\frac{K'_1}{(R^-)_{\bar{n}=3/2}}\right]$$

c'est-à-dire que, approximativement on a :

$$pK'_1 = p(R^-)_{\bar{n}=1/2} \qquad \text{et} \qquad p\rho'_2 = p(R^-)_{\bar{n}=3/2}.$$

Les équations (40) et (41) peuvent alors être résolues par approximations successives. Dans beaucoup de cas, d'ailleurs, la série est assez vite convergente.

b) 2e *Méthode : Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.*

Nous pouvons écrire en chaque point de la courbe de formation l'équation (37) et à l'aide d'un système de deux équations analogues nous obtiendrons aisément les constantes K'_1 et K'_2.

c) 3e *Méthode : Méthode de la pente de la tangeante au point milieu de la courbe de formation.*

C'est la méthode la plus simple et la plus rapide lorsque nous n'avons à faire qu'à un système de deux complexes ce qui est notre cas.

Désignons par ρ la moyenne géométrique des deux constantes successives K'_1 et ρ'_2 et par $4x^2$ leur rapport

Les deux constantes successives s'expriment en fonction de ces deux variables par :

$$(44)\ (45) \qquad K'_1 = 2x\rho \qquad \text{et} \qquad \rho'_2 = \frac{\rho}{2x}.$$

L'expression (39) de la fonction de formation devient par suite :

$$(46) \qquad \bar{n} + (\bar{n}-1)(R^-)\frac{1}{2x\rho} + (\bar{n}-2)(R^-)^2\frac{1}{\rho^2} = 0.$$

Par conséquent ρ est donné directement par l'abscisse du point de la courbe de formation pour lequel $\bar{n} = 1$. En effet l'équation (46) devient dans ces conditions :

$$(47) \qquad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{(R^-)_{\bar{n}=1}}.$$

Mais, puisque par définition $\rho^2 = K'_1 . \rho'_2$, on a $\rho^2 = K'_2$ et par suite :

$$(48) \qquad \frac{1}{K_2} = \frac{1}{(R^-)^2_{\bar{n}=1}} \quad \text{c.à.d.} \quad pK'_2 = 2p(R^-)_{\bar{n}=1}.$$

D'autre part, x peut être calculé à partir de la pente δ de la tangeante en ce point milieu de la courbe de formation, puisque la différentiation logarithmique de l'équation (46) pour $\bar{n} = 1$ donne :

$$(49) \qquad \frac{d\bar{n}}{d \log (R^-)_{\bar{n}=1}} = -0{,}4343 \frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} = -0{,}4343\,\delta = \Delta = \frac{4x}{4x+1}.$$

Par conséquent, l'abscisse du point milieu de la courbe de formation et la pente de la tangeante en ce point permettent de calculer K'_1 et K'_2.

Notons avant de passer à l'étude du cas général qu'on pourrait d'une manière analogue définir une fonction de formation en envisageant les seuls complexes formés à partir de l'ion dipolaire $R^{\pm}$, mais, pour la calculer il faudrait négliger les complexes CuR^+ et CuR_2 qui sont cependant prépondérants.

C'est pourquoi nous avons cherché à résoudre directement le problème de la coexistence de cinq complexes.

3. — *Expression de la « fonction de formation » dans le cas de la coexistence de complexes formés à partir de deux groupements complexants différents* $R^{\pm}$ *et* R^-.

Bien que les complexes CuR^+ et CuR_2 formés tous deux à partir du seul groupement R^- prédominent, les mesures électrospectrophotométriques nous ont conduit à admettre, en outre, l'existence de trois complexes CuR^{++}, $CuR_2^{\pm +}$ et $CuR_2^{\pm}$, formés les deux premiers à partir de l'ion dipolaire et le dernier à la fois à partir de $R^{\pm}$ et de R^-.

La méthode de la fonction de formation ne peut s'appliquer telle qu'elle vient d'être exposée au cas de la coexistence de ces cinq complexes. Nous allons montrer cependant que certains artifices de calcul permettent de s'en servir.

Nous utiliserons les mêmes notations que dans le paragraphe 1, à l'exception d'une que nous nous excusons d'être contraints de changer pour la commodité de l'écriture et la logique des choses. *Nous appelerons en effet dans ce cas respectivement* $\bar{n}$ *et* $\bar{n}'$ *les expressions de la fonction de formation suivant que l'on envisage les cinq complexes possibles ou bien seulement les deux formés à partir de l'ion* R^-.

Les équations (27) (28) et (29) deviennent dans le cas des cinq complexes :

$$(50) \qquad (Cu^{++}\ \text{total}) = C_0 = (Cu^{++}) + (CuR^{++}) + (CuR^+) + (CuR_2^{\pm +}) + (CuR_2^{\pm}) + (CuR_2)$$

$$(51) \qquad (R\ \text{total}) = mC_0 = (R^{\pm}) + (R^+) + (R^-) + (CuR^{++}) + (CuR^+) + 2(CuR_2^{\pm +}) + 2(CuR_2^{\pm}) + 2(CuR_2)$$

$$(52) \qquad (R^+) + (CuR^+) + 2(CuR^{++}) + (CuR_2^{\pm}) + 2(CuR_2^{\pm +}) + 2(Cu^{++}) + (H^+) + xC_0 = aC_0 + 2C_0 + (OH^-) + (R^-)$$

auxquelles on doit adjoindre comme précédemment les équations (30) et (31) d'équilibre de dissociation de l'aminoacide.

Nous appelerons encore fonction de formation le nombre moyen de groupements complexants liés à un atome de cuivre, bien que ces groupements soient de deux sortes distinctes.

Son expression est :

$$(53) \qquad \bar{n} = \frac{(CuR^{++}) + (CuR^+) + 2(CuR_2^{\pm +}) + 2(CuR_2^{\pm}) + 2(CuR_2)}{C_0}.$$

Des équations précédentes on tire :

$$(54) \qquad (R^{\pm}) = \frac{1}{\dfrac{K'_A}{(H^+)} - \dfrac{(H^+)}{K'_B}} \left[xC_0 - aC_0 + (H^+) - (OH^-) - \bar{n}C_0 + (CuR^{++}) + (CuR_2^{\pm}) + 2(CuR_2^{\pm +})\right]$$

et enfin :

$$(55) \quad \bar{n} = \frac{xC_0 - aC_0 + (H^+) - (OH^-) + (CuR^{++}) + (CuR_2^{\pm}) + 2(CuR_2^{\pm +})}{C_0\left(1 + 2\dfrac{(H^+)}{K'_B}\right)} \left[1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K_B}\right] - m\,\frac{\dfrac{K'_A}{(H^+)} - \dfrac{(H^+)}{K'_B}}{1 + 2\dfrac{(H^+)}{K'_B}}.$$

Nous obtenons ainsi une expression de la fonction de formation renfermant les concentrations de trois des complexes envisagés, qui sont d'ailleurs ceux non formés à partir de l'ion négatif de l'aminoacide. Cette expression n'est donc pas directement calculable.

Cependant nous allons voir une méthode qui nous a permis d'obtenir une solution.

4. — *Détermination des constantes de dissociation dans le cas le plus général.*

Si l'on ne considère que les complexes CuR^+ et CuR_2 (qui sont prépondérants) nous avons vu que l'on obtenait une expression de la fonction de formation entièrement calculable (nous la baptisons $\bar{n}'$ dans ce cas là), d'où la possibilité de déterminer leurs constantes de dissociation, tout au moins en première approximation puisque nous supposons, de ce fait, les trois autres en quantités négligeables.

Cette expression est, nous le rappelons, donnée par l'équation (34).

Si l'on retranche cette équation (34) de l'équation (55) il vient :

$$(56)\quad \bar{n} - \bar{n}' = [(CuR^{++}) + (CuR^{+}) + 2(CuR_2^{++})]\, \frac{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}}{C_0\left[1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}\right]}.$$

En remplaçant C_0 par sa valeur [Equation (30)] on obtient :

$$(57)\quad \bar{n} - \bar{n}' = \frac{(CuR^{++}) + (CuR_2^{+}) + 2(CuR_2^{++})}{(Cu^{++}) + (CuR^{++}) + (CuR^{+}) + (CuR_2^{++}) + (CuR_2^{+}) + (CuR_2)} \cdot \frac{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}}.$$

En utilisant les relations (30) et (31) on peut exprimer les constantes de dissociation des cinq complexes en fonction du seul ion R^-. On a :

$$(58)\quad \frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} = K'_1$$

$$(59)\quad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})}{(CuR^{++})} = \frac{(Cu^{++})(R^-)\frac{(H^+)}{K'_A}}{(CuR^{++})} = K_1$$

$$(60)\quad \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} = K'_2$$

$$(61)\quad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})^2}{(CuR_2^{++})} = \frac{(Cu^{++})(R^-)^2\frac{(H^+)^2}{K'^2_A}}{(CuR_2^{++})} = K_2$$

$$(62)\quad \frac{(Cu^{++})(R^{\pm})(R^-)}{(CuR_2^{+})} = \frac{(Cu^{++})(R^-)^2\frac{(H^+)}{K'_A}}{(CuR_2^{+})} = K''_2.$$

Si l'on porte dans la relation (57) l'expression de $\bar{n}$ donnée par la relation (53) (en remplaçant C_0 par sa valeur) on obtient après arrangement :

$$\bar{n}' = \frac{(CuR^+) + 2(CuR_2) + [(CuR^{++}) + 2(CuR_2^{++})]\dfrac{\frac{(H^+)}{K'_B} - \frac{K'_A}{(H^+)}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}} + (CuR_2^{+})\dfrac{1 + 3\frac{(H^+)}{K'_B} - \frac{K'_A}{(H^+)}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}}}{(Cu^{++}) + (CuR^{++}) + (CuR^{+}) + (CuR_2^{++}) + (CuR_2^{+}) + CuR_2)}$$

En remplaçant les termes tels que $(CuR^+)/(Cu^{++})$ par leurs expressions tirées des relations (58) à (62) on obtient finalement :

$$(63)\quad n' + (n' - 1)\frac{(R^-)}{K'_1} + (\bar{n}' - 2)\frac{(R^-)^2}{K'_2}$$

$$+ \left[n' - \frac{\frac{(H^+)}{K'_B} - \frac{K'_A}{(H^+)}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}} \right] \frac{(H^+)}{K'_A} \cdot \frac{(R^-)}{K_1}$$

$$+ \left[n' - 2\,\frac{\frac{(H^+)}{K'_B} - \frac{K'_A}{(H^+)}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}} \right] \frac{(H^+)^2}{K'^2_A}\,\frac{(R^-)^2}{K_2}$$

$$+ \left[n' - \frac{1 + 3\frac{(H^+)}{K'_B} - \frac{K'_A}{(H^+)}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}} \right] \frac{(H^+)}{K'_A} \cdot \frac{(R^-)^2}{K''_2} = 0.$$

Pour un pH donné nous pouvons calculer $\bar{n}'$ puisque son expression (34) ne fait intervenir que des grandeurs accessibles expérimentalement.

A partir de $\bar{n}'$ nous pouvons déterminer une valeur approchée $(R^-)'$ de la concentration en ions négatifs en nous servant de la relation établie dans le cas de deux complexes :

$$(64)\quad (R^-)' = \frac{C_0(m - \bar{n}')}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A \cdot K'_B}}.$$

Mais la valeur vraie de (R^-) est :

$$(65)\quad (R^-) = \frac{C_0(m - \bar{n})}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A \cdot K'_B}},$$

En utilisant l'équation (57) on aboutit à l'expression suivante de (R^-) :

$$(66)\quad (R^-) = (R^-)' - [(CuR^+) + (CuR_2^{+}) + 2(CuR_2^{++})]\,\frac{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}}{\left[1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A K'_B}\right]\left[1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}\right]}$$

qui peut également par un certain nombre de calculs se mettre sous la forme :

$$(R^-) = (R^-)' - C_0 \frac{\frac{(R^-)}{K_1} \cdot \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(R^-)^2}{K''_2} \cdot \frac{(H^+)}{K'_A} + 2\frac{(R^-)^2}{K_2}\frac{(H^+)^2}{(K'_A)^2}}{1 + \frac{(R^-)}{K_1}\frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(R^-)}{K'_1} + \frac{(R^-)^2}{K_2}\frac{(H^+)^2}{(K'_A)^2} + \frac{(R^-)^2}{K''_2}\frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(R^-)^2}{K'_2}} \cdot \frac{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}}{\left[1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}\right]\left[1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A K'_B}\right]} \qquad (67)$$

L'équation (66) nous montre que la différence $(R^-)' - (R^-)$ est certainement trés petite car, d'une part, les concentrations (CuR^{++}), (CuR_2^{+}) et (CuR_2^{++}) sont faibles et que d'autre part, au contraire, le dénominateur de la fraction de droite est très grand.

De ce fait, en première approximation, nous prendrons $(R^-) = (R^-)'$. Nous connaissons donc tous les termes de l'équation (63) à l'exception des cinq constantes K_1, K'_1...

Donc à partir de cinq couples de valeurs $\bar{n}'$ et $(R^-) = (R^-)'$ de la courbe de formation $n' = f[p(R^-)']$ nous pouvons calculer les valeurs de ces constantes. Celles-ci ne seront qu'approchées, mais en nous en servant, nous pourrons en utilisant l'équation (67) déterminer des valeurs de (R^-) qui seront meilleures que celles $(R^-)'$ que nous avions employées pour commencer. A l'aide de ces nouvelles valeurs de (R^-) nous recalculerons K_1, K_2... et en recommençant un certain nombre de fois l'ensemble de ce calcul par approximations successives nous arriverons aux valeurs exactes des constantes.

Comme on le voit, les constantes des cinq complexes théoriquement possibles peuvent être déterminées.

B. — Étude Expérimentale.

La méthode expérimentale est des plus simples. Elle consiste essentiellement en des mesures de pH au cours de titrages par la potasse de mélanges $Cu(NO_3)_2$ et d'α-alanine de concentrations convenables, amenés à un pH suffisamment bas par addition d'acide nitrique.

Il est évidemment primordial, d'une part que les burettes soient parfaitement calibrées, d'autre part, de mesurer le pH par une méthode précise. Malheureusement, ni l'électrode à hydrogène (présence d'ions Cu^{++}), ni l'électrode à quinhydrone (pH > 7) ne peuvent être utilisées; on doit donc s'en tenir à l'électrode de verre, mais le pH-mètre doit donner le centième d'unité de pH. Nous avons employé soit un pH-mètre Radiometer type 3, soit un pH-mètre Philips.

C. — Résultats.

Nous avons effectué sept titrages des mélanges α-alanine — $Cu(NO_3)_2$ — HNO_3 par la potasse, en faisant varier, d'un titrage à l'autre, les quantités relatives des trois constituants des mélanges.

1. — *Résultats obtenus en faisant l'hypothèse de la seule existence des complexes formés à partir de l'ion R^-.*

Nous ne pouvons évidemment pas donner les tableaux des calculs effectués pour les sept titrages. Nous allons simplement à titre indicatif en donner un, celui de la série αC. (Tableau VI.)

TABLEAU VI

$(\text{Cu total}) = C_0 = \frac{2}{60+n}$ $\quad HNO_3$ initial ajouté $= \frac{5}{60+n}$ $\quad T = 21° \pm 0,5$

$(\text{R total}) = mC_0 = \frac{6}{60+n}$ $\quad KOH$ ajouté $= \frac{n}{60+n}$ $\quad \mu_M = 0,376$ M

n cm³ KOH ajoutée	pH	$\bar{n}$	(R libre)	$p(R^-)$
0	1,90	0,042	$9,85 . 10^{-2}$	9,36
0,25	1,94	0,065	9,74	9,30
0,50	1,99	0,082	9,64	9,23
0,75	2,03	0,100	9,54	9,15
1	2,08	0,119	9,44	9,08
1,25	2,12	0,145	9,32	9,02
1,50	2,17	0,160	9,23	8,95
1,75	2,22	0,181	9,13	8,88
2	2,27	0,198	9,04	8,81
2,25	2,31	0,222	8,92	8,74
2,50	2,36	0,241	8,82	8,67
2,75	2,42	0,256	8,74	8,60
3	2,47	0,274	8,65	8,52
3,25	2,52	0,301	8,53	8,46
3,50	2,57	0,331	8,40	8,39
3,75	2,62	0,365	8,26	8,33
4	2,68	0,391	8,15	8,26
4,25	2,74	0,423	8,02	8,19
4,50	2,80	0,460	7,87	8,12
4,75	2,86	0,503	7,71	8,05
5	2,93	0,544	7,55	7,98
5,25	3,00	0,593	7,37	7,91
5,50	3,08	0,643	7,19	7,82
5,75	3,16	0,702	6,96	7,74
6	3,25	0,766	6,77	7,66
6,25	3,35	0,834	6,53	7,56
6,50	3,47	0,907	6,29	7,45
6,75	3,59	0,992	6,01	7,34
7	3,73	1,082	5,72	7,22
7,25	3,88	1,181	5,41	7,08
7,50	4,06	1,285	5,08	6,93
7,75	4,24	1,397	4,73	6,78
8	4,43	1,513	4,37	6,62
8,25	4,65	1,633	4,00	6,44
8,50	4,89	1,754	3,63	6,24
8,75	5,21	1,877	3,26	5,96
9	5,78	2,000	2,89	5,44
9,25	8,64	2,046	2,75	2,64
9,50	9,24	1,981		

La courbe $\bar{n} = f[p(R^-)]$ relative à cette expérience est représentée sur la figure 18. L'examen de cette

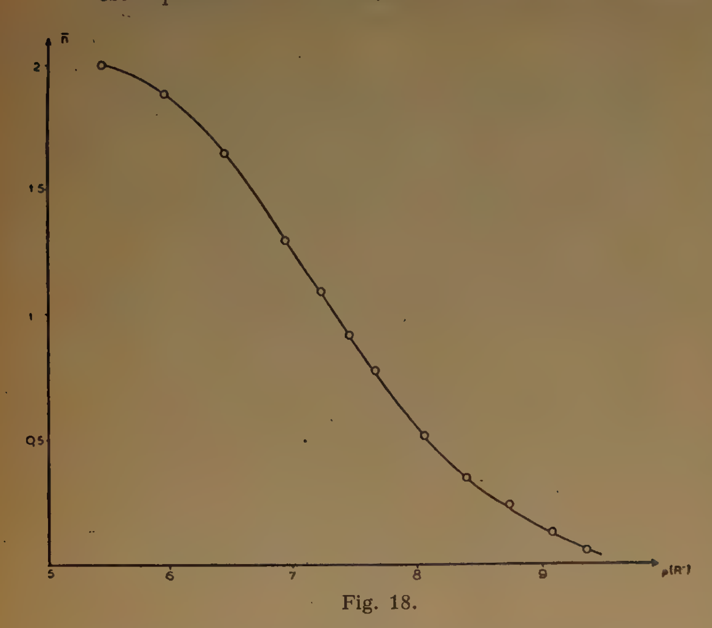


Fig. 18.

courbe et du tableau VI nous montre que $\bar{n}$ croît de 0 à 2, ce qui nous confirme l'existence du complexe CuR_2, et dénie celle d'un complexe d'ordre supérieur.

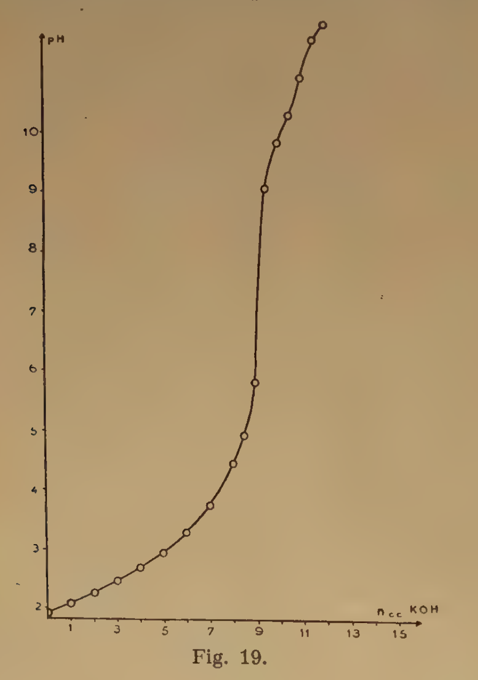


Fig. 19.

Ce fait est confirmé par l'examen de la figure 19 représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse ajoutée; la courbe présente, en effet, une inflexion très nette pour pH = 10,5 environ, fait qui prouve qu'au delà de ce pH nous titrons un excès d'α-alanine.

L'examen de la courbe de formation nous permet d'assurer l'existence du complexe CuR_2 mais en raison de la remarque faite ci-dessus nous ne pouvons pas affirmer celle du complexe CuR. Cependant puisque les titrages conductimétriques nous ont prouvé son existence nous allons chercher maintenant à déterminer les constantes d'équilibre des deux complexes.

Détermination des constantes de dissociation.

a) Méthode utilisant les points $n = 1/2$ et $n = 3/2$ de la courbe de formation.

Nous avons vu ci-dessus que les abscisses des points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ de la courbe de formation permettaient d'obtenir des valeurs approchées des constantes de dissociation.

Le tableau VII donne ces valeurs pour les sept titrages effectués.

L'examen de ce tableau nous montre immédiatement que si nous n'obtenons aucune valeur pour pK'_2 dans la série αG, cela tient au fait que dans cette série nous avons autant de Cu^{++} que d'α-alanine ce qui dénie la formation possible du complexe CuR_2, mais, par contre, nous prouve celle du CuR^+. Nous obtenons :

$$pK'_1 = 8{,}06 \pm 0{,}05 \qquad \text{et} \qquad pK'_2 = 14{,}71 \pm 0{,}05.$$

Ces deux valeurs semblent bonnes mais néanmoins, nous allons les recouper en utilisant les deux autres méthodes indiquées dans la partie théorique.

b) Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.

L'équation de la courbe de formation étant donnée par la relation (37) à partir de deux points de cette courbe, nous pouvons déterminer K'_1 et K'_2. C'est ce que nous avons fait en prenant plusieurs couples de points de la courbe αC afin d'obtenir de nombreuses valeurs dont nous pourrons faire la moyenne.

Le tableau VIII donne les 14 valeurs des pK'_1 et pK'_2 trouvées.

L'examen de ces valeurs nous montre que les unes sont très concordantes, les autres moins, certaines même sont négatives.

Mais les valeurs qui semblent être divergentes sont celles calculées à partir des points de la courbe de formation situés aux extrémités. Nous avons d'ailleurs vérifié à partir de l'équation (37) qu'il était normal d'obtenir des valeurs croissantes, décroissantes ou même négatives lorsque les valeurs de $\bar{n}$ choisies étaient faibles ou au contraire proches de 2.

C'est pourquoi dans le calcul de pK'_1 et pK'_2, nous avons éliminé les premières ou les dernières valeurs qui nous ont semblé par trop divergentes.

Avec ces restrictions, la moyenne pour ces deux constantes est :

$$pK'_1 = 8,03 \pm 0,06 \quad \text{sur dix valeurs}$$
$$pK'_2 = 14,68 \pm 0,03 \quad \text{sur huit valeurs.}$$

En utilisant ces valeurs et les équations (48) d'une part et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$pK'_1 = 8,01 \quad \text{et} \quad pK'_2 = 14,66.$$

De l'ensemble des résultats précédents, nous pouvons conclure que l'étude des courbes de formation

TABLEAU VII

Série	Composition	pK'_1	pK'_2
αC ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-30 cm³ α-alanine 0,2 M 10 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,04	14,67
αD ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-40 cm³ α-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,08	14,72
αE ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-40 cm³ α-alanine 0,2 M 10 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,10	14,71
αF ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-20 cm³ α-alanine 0,2 M 10 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,16	14,84
αG ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-10 cm³ α-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,05	
αH ...	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-20 cm³ α-alanine 0,2 M 0 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	7,98	14,60
αI....	20 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M-20 cm³ α-alanine 0,2 M 10 cm³ HNO_3 0,5 M-Titrage par KOH 1 M	8,00	14,67

La concordance avec la première méthode est très bonne.

c) Méthode de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation.

La courbe αC de la figure 18 nous permet de calculer aussitôt que pour $\bar{n} = 1$ on a :

$$p(R^-) = 7,33 \quad \text{et} \quad \frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} = -0,685.$$

confirme l'existence des complexes CuR^+ et CuR_2 et exclue celle de complexes d'ordre supérieur. En outre, les constantes d'équilibre des complexes CuR^+ et CuR_2 calculées par trois méthodes sont parfaitement concordantes.

A première vue, ces valeurs paraissent différentes de celles obtenues précédemment par électrospectrophotométrie ($pK'_1 = 7,51$ et $pK'_2 = 14,03$). Mais il faut remarquer que les forces ioniques sont très différentes dans les deux cas. Nous verrons par la

TABLEAU VIII

	$\bar{n} = 0,15$ $\bar{n} = 0,53$	$\bar{n} = 0,15$ $\bar{n} = 1,1$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,6$	$\bar{n} = 0,25$ $\bar{n} = 0,8$	$\bar{n} = 0,3$ $\bar{n} = 0,9$	$\bar{n} = 0,29$ $\bar{n} = 1,59$	$\bar{n} = 0,4$ $\bar{n} = 1,4$	$\bar{n} = 0,5$ $\bar{n} = 1,5$
pK'_1 pK'_2	8,24 valeur négative	8,23 valeur négative	8,10 valeur négative	8,15 14,17	8,08 14,59	8,09 14,78	8,02 14,69	7,99 14,68
	$\bar{n} = 0,53$ $\bar{n} = 1,24$	$\bar{n} = 0,6$ $\bar{n} = 1,1$	$\bar{n} = 0,9$ $\bar{n} = 1,6$	$\bar{n} = 0,88$ $\bar{n} = 1,86$	$n = 1,1$ $\bar{n} = 1,9$	$\bar{n} = 1,24$ $\bar{n} = 1,86$		
pK'_1 pK'_2	7,98 14,67	7,97 14,67	7,97 14,67	7,91 14,70	7,76 14,61	7,70 14,51		

suite que ces écarts disparaissent lorsque l'on tient compte des coefficients d'activité, c'est-à-dire lorsqu'on cherche à atteindre les constantes vraies.

2. — *Résultats obtenus en faisant l'hypothèse des cinq complexes théoriquement possibles.*

Il est vraisemblable que si les complexes CuR^+ et CuR_2 n'étaient pas largement prépondérants, le fait de ne considérer qu'eux dans l'étude précédente, nous aurait certainement conduit à des valeurs de pK'_1 et pK'_2 beaucoup plus différentes de celles obtenues par électrospectrophotométrie.

Par conséquent, la méthode que nous avons établie dans le cas de cinq complexes devrait donner de bons résultats puisqu'elle suppose que les deux complexes formés à partir de l'ion R^- prédominent ce qui est nécessaire pour que nous puissions prendre en première approximation : $(R^-) = (R^-)'$.

A partir des cinq points :

$\bar{n}'=0{,}301$ $\bar{n}'=0{,}544$ $\bar{n}'=0{,}765$ $\bar{n}'=1{,}082$ $\bar{n}'=1{,}513$

de la courbe de la figure 18 et de l'expression (37) trois approximations successives suffisent pour atteindre les constantes :

$pK'_1=8{,}21$ $pK'_2=14{,}93$ $pK_1=1{,}37$ $pK_2<0$ $pK''_2=8{,}22$.

Ainsi que nous devions nous y attendre, nous observons tout d'abord que les pK'_1 et pK'_2 sont légèrement différents de ceux obtenus en ne supposant que la seule existence des complexes CuR^+ et CuR_2 (8,03 et 14,67). Nous trouvons comme constante de dissociation du complexe $CuR_2^{\pm}$ $pK''_2 = 8{,}22$ alors que par électrospectrophotométrie nous avions obtenu 8,89. Etant donné les différences de force ionique entre ces deux séries de mesures nous admettrons que ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Pour ce qui est des constantes relatives aux complexes formés à partir de l'ion dipolaire il est plus difficile de conclure.

Par électrospectrophotométrie, nous avions montré que ces deux complexes existent réellement et nous avons trouvé comme constantes d'équilibre respectivement : $pK_1 = 0{,}57$ et $pK_2 = 3{,}09$ en faisant certaines réserves sur la valeur de pK_1. La méthode utilisée maintenant nous donne $pK_1 = 1{,}37$. La concordance n'est pas excellente, mais d'une part, les forces ioniques sont très différentes et d'autre part, la valeur obtenue par électrospectrophotométrie est légèrement incertaine. Nous pouvons donc admettre que dans ce cas encore, il y a à peu près concordance.

Mais, par contre, il faut élucider le cas du complexe $CuR_2^{\pm +}$; celui-ci avait été mis en évidence par électrospectrophotométrie et maintenant nous trouvons une valeur négative pour sa constante ce qui semble indiquer sa non formation.

Vraisemblablement, le domaine de ce complexe est situé entre celui de CuR^+ et celui de CuR_2. C'est ce qui expliquerait que au cours des titrages il n'ait pratiquement pas le temps d'exister, puisque au moment de sa formation le pH croît très rapidement en fonction de très faibles quantités de potasse ajoutées. A peine formé, il se redécompose aussitôt en CuR^+ et CuR_2 plus stables et termes finaux de tous ces complexes.

Au contraire, dans l'électrospectrophotométrie où nous disposons d'un grand nombre de séries à des pH bien déterminés, dans lesquels l'équilibre a eu le temps de s'établir, les diverses formes du complexe Cu(α-alanine)₂ peuvent très bien coexister et c'est ce qui expliquerait que nous ayons pu mettre en évidence par cette méthode, ce complexe $CuR_2^{\pm +}$.

Puisque nous venons de montrer la non-existence au cours des titrages du complexe $CuR_2^{\pm +}$, nous devons recalculer les constantes de dissociation des quatre autres, les valeurs obtenues étant certainement faussées par celle de K_2 qui était négative.

Les résultats trouvés en utilisant quatre points seulement de la courbe αC et les équations (63) et (67) simplifiées du terme en $1/K_2$ sont les suivants :

$pK'_1 = 8{,}07$ $pK'_2 = 14{,}79$, $pK_1 = 0{,}72$ $pK''_2 = 8{,}01$.

La convergence est très rapide sauf peut-être pour K''_2. Cela provient certainement du fait que, dès la première approximation, $(R^-) = (R^-)'$, ce qui nous montre une fois de plus la nette prédominance des complexes CuR^+ et CuR_2.

Nous avons donc réussi à montrer que, au cours des titrages, il y a quatre complexes qui se forment successivement : deux à partir de l'ion négatif, un à partir de l'ion dipolaire et enfin un complexe mixte; de plus, nous avons déterminé leurs constantes apparentes de dissociation.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus pour l'α-alanine par les différentes méthodes et essayer de calculer, lorsque ce sera possible, les constantes vraies des différents complexes.

IV. — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Cette discussion va porter sur les résultats obtenus en employant, d'une part la méthode électrospectrophotométrique, d'autre part la méthode de la fonction de formation.

Tout d'abord les méthodes spectrophotométrique et conductimétrique nous ont permis de mettre en évidence les deux complexes Cu(α-alanine) et Cu(α-alanine)₂; leurs zones d'existence, leurs pourcen-

tages et leurs courbes d'absorption ont été donnés.

Puis, par deux méthodes différentes nous avons réussi à montrer que ces deux complexes en représentaient en réalité cinq dont nous avons pu déterminer les constantes de dissociation et approximativement les domaines d'existence.

Le tableau IX donne les valeurs obtenues pour ces constantes par les deux méthodes utilisées.

tion est donnée en première approximation par la relation :

$$(68)\quad \mu = 4(SO_4^{--}) + 4(Cu^{++}) + (K^+) + (H^+) + (R\ total)$$

le terme (R total) étant sensiblement du même ordre que la somme des ions aminoacides et complexes.

TABLEAU IX

Complexe	pK	*Méthode électrospectrophotométrique*	Méthode de la fonction de formation		
			En considérant l'existence des seuls complexes CuR^+ et CuR_2	En considérant les cinq complexes possibles	En considérant les 4 complexes : CuR^{++}, CuR_2^+, CuR^+ et CuR_2
CuR^{++}....	pK_1	0,57		1,37	0,72
CuR_2^{++}....	pK_2	3,09		valeur négative	
CuR^+.....	pK'_1	7,51	8,03	8,21	8,07
CuR_2	pK'_2	14,03	14,67	14,93	14,79
CuR_2^+.....	pK''_2	8,89		8,22	8,01

L'examen de ce tableau met en évidence, tout d'abord, que les valeurs obtenues dans les quatrième et sixième colonnes tant pour les pK'_1 que pour les pK'_2 sont assez voisines. Ce fait rend d'autant plus valable la méthode utilisée (à partir des courbes de formation) pour déterminer les constantes de dissociation des autres complexes puisqu'il signifie que les complexes CuR^+ et CuR_2 sont largement prépondérants.

De plus l'examen des troisième et dernière colonnes permet le recoupement immédiat des deux méthodes dont nous nous sommes servis. Les valeurs données dans ces deux colonnes n'étant pas absolument concordantes, ce qui est normal puisque les forces ioniques de ces deux séries de mesure sont très différentes, nous allons essayer maintenant de calculer les constantes vraies des différents complexes.

A. — Détermination des constantes de dissociation thermodynamiques.

1. — *Calcul des forces ioniques*

a) Force ionique des solutions utilisées dans la méthode électrospectrophotométrique.

Dans les mélanges étudiés nous avons en présence les ions suivants : SO_4^{--}, Cu^{++}, R^-, $R^\pm$, R^+, K^+, H^+ ainsi que les différents complexes possibles. On montre aisément que la force ionique de la solu-

Pour les différentes concentrations utilisées, étant donné l'excès de sel neutre présent, on a :

$$\mu \neq 4(SO_4^{--}) + (K^+) \neq 3M.$$

b) Force ionique des solutions au cours des titrages $Cu(NO_3)_2$-*α-alanine*-HNO_3 *par la potasse.*

Comme dans le cas précédent, la force ionique des solutions est donnée par la relation :

$$(69)\quad \mu = 4(Cu^{++}) + (NO_3^-) + (K^+) + (H^+) + (OH^-) + (R\ total).$$

Ne connaissant pas, au cours du titrage, la concentration du cuivre libre nous ne pouvons calculer la force ionique qu'au début [(Cu libre) ≠ (Cu^{++} total) ≠ C_0] et à la fin [(Cu^{++} libre) = 0].

Pour la série αC on a respectivement ; $\mu_i = 0,396$ M et $\mu_f = 0,357$ M ; on voit donc immédiatement que, du début à la fin d'un titrage, la force ionique varie assez peu et nous prendrons comme valeur moyenne :

$$\underline{\mu = 0,375\ M.}$$

2. — *Détermination des différents coefficients d'activité entrant en jeu.*

a) Coefficients d'activité de l'ion cuivrique dans les solutions de $Cu(NO_3)_2$ *et de* $CuSO_4$.

Les coefficients d'activité du Cu^{++} dans les solutions de sulfate ont été donnés par un travail de Mlle Quintin ([17]).

Par contre, nous ne possédons pas ceux des mêmes ions dans les solutions de nitrate. Nous les avons donc calculés à partir des coefficients d'activité moyens de Cu $(NO_3)_2$ et en s'appuyant sur l'hypothèse de MAC INNES qui admet que pour KCl :

$$f_{Cl^-} = f_{K^+} = f_{\pm KCl}.$$

Connaissant f_{KCl}, f_{KNO_3} et $f_{Cu(NO_3)_2}$ pour une même force ionique on calcule $f\,NO_3^-$ puis $f_{Cu^{++}}$.

On a pour les deux forces ioniques des solutions employées dans les mesures électrométriques et les titrages.

$\mu = 3$ M $\quad -\log f_{Cu^{++}} = 0{,}98$ dans $CuSO_4$
$\mu = 0{,}375$ M $\quad -\log f_{Cu^{++}} = 0{,}34$ dans $Cu(NO_3)_2$.

Cependant, il faut remarquer que la façon dont nous venons d'opérer est loin d'être rigoureuse : possibilité de l'existence d'un potentiel de diffusion dans les mesures directes, hypothèse de MAC INNES, de validité incontrôlable. Bien plus, on peut se demander avec GUGGENHEIM, jusqu'à quel point la notion de coefficient d'activité d'une seule espèce d'ion a un sens physique.

Quoiqu'il en soit, et dans l'impossibilité où nous sommes de traiter le problème différemment, nous utiliserons les valeurs des coefficients d'activité du cuivre déterminés par la méthode que nous venons d'indiquer.

b) Coefficients d'activité des différents ions de l'α-alanine.

Les coefficients d'activité intéressants sont ceux de l'ion dipolaire et de l'ion négatif.

Il est bien connu que les sels ont une grosse influence sur les constantes de dissociation des amino-acides. De ce fait, les coefficients d'activité de leurs différents ions seront certainement fonction de la force ionique.

Nous avons utilisé pour déterminer $f_{R\pm}$ l'équation donnée par KIRKWOOD [18] qui est à 25° :

$$(70) \quad -\log f_{R\pm} = 0{,}125\,\frac{R^2\mu}{a}\cdot\frac{1}{1+0{,}328\,a\sqrt{\mu}+0{,}036\,a^2\mu+0{,}018\,\frac{b^3\mu}{a}}$$

où a représente la plus petite distance d'approche des ions salins vis-à-vis de l'ion dipolaire, b le rayon de l'ion dipolaire, R la distance dipolaire et μ la force ionique.

Pour calculer f_{R^-}, bien que la solution ne soit pas très diluée, nous nous servons de l'équation de DEBYE :

$$(71) \qquad -\log f_{R^-} = \frac{0{,}504\sqrt{\mu}}{1+0{,}328\,a'\sqrt{\mu}}$$

où a′ représente le « diamétre de collision de l'ion ».

En prenant pour les constantes de l'équation de KIRKWOOD les valeurs données par BATCHELDER et C.L.A SCHMIDT [19] et pour le rayon de l'ion Cu^{++} celui déterminé par Mlle QUINTIN [17] c'est-à-dire :

$b = 3{,}08$ Å $\quad$ R $= 4{,}0$ Å $\quad a = 4{,}2$ Å $\quad a' = 3{,}6$ Å

nous avons obtenu :

$\mu = 3$ M $\quad -\log f_{R\pm} = 0{,}06$ et $-\log f_{R^-} = 0{,}29$
$\mu = 0{,}375$ M $\quad -\log f_{R\pm} = 0{,}02$ et $-\log f_{R^-} = 0{,}18$

On voit que $f_{R\pm}$ est assez voisin de 1 et varie peu avec la force ionique.

c) Coefficients d'activité des différents complexes.

Nous ne possédons aucune donnée sur ces coefficients d'activité et nous n'avons pu faire que des hypothèses.

En ce qui concerne le complexe CuR^+ nous avons admis que $\log f_{R^-} \neq \log f_{CuR^+}$ ce qui est très vraisemblable étant donné que ces deux ions ont même charge et une structure analogue. Nous avons également posé que $\log f_{CuR_2} \neq 0$, puisque ce complexe n'est pas chargé.

En ce qui concerne les trois autres complexes, nous ne pouvons absolument rien dire et c'est pour cela que nous n'essayerons pas de calculer leurs constantes vraies.

3. — *Calcul des constantes vraies des complexes* CuR^+ *et* CuR_2.

Nous utilisons, les constantes K_1' et K_2' du tableau IX et les valeurs obtenues pour les différents coefficients d'activité ainsi que les deux remarques que nous venons de faire au sujet des coefficients d'activité de CuR^+ et CuR_2.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU X

	Electrospectrophotométrie	*Fonction de Formation*
pK_1' vrai	8,49	8,41
pK_2' vrai	15,58	15,49

La concordance obtenue par les deux méthodes est très satisfaisante.

B. — Conclusions de l'étude des complexes Cu-α-alanine.

Ces conclusions vont porter sur deux points : d'une part l'examen des résultats donnés par les

tableaux IX et X, d'autre part l'étude comparative des deux méthodes employées.

1. — *Etude de la formation des différents complexes.*

a) *Complexes formés à partir de l'ion négatif.*

$$H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

L'ensemble des études que nous avons effectuées nous a permis de mettre en évidence les deux complexes

$$[Cu(H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO)]^+$$

et

$$[Cu(H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO)_2]$$

dont les équilibres de formation ont déjà été donnés.

L'ion $H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO-$ étant un groupe bidentate puisque possédant deux possibilités de liaison, l'une par le groupement aminé et l'autre par le groupement carboxylique, les formules probables de ces complexes sont :

```
      H H   H                      H H H
       \/   /                      /  \/
H2O    N___C—CH3          H3C—C___N    O___C=O
  \   /     |                 /   \   /    /
    Cu     /                 /     Cu     /
  /   \   /                 /     /   \  /
H2O    O  C=O           O=C     O      N   C—CH3
                                       /\  /
                                      H H  H
```

En nous appuyant sur les travaux de RAY et SEN ([20]) qui ont étudié en particulier, la structure du glycocollate cuivrique, on peut très vraisemblablement supposer que ces deux complexes possèdent une structure planaire avec des liaisons faiblement covalentes du type sp^2d. Leurs constantes de dissociation sont :

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-COO^-]}{[Cu(H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO)]^+} = K'_1 \text{ vrai} = 3{,}55 \cdot 10^{-9}$$

$$pK'_1 \text{ vrai} = 8{,}45 \pm 0{,}04$$

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-COO^-]^2}{[Cu(H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO)_2]} = K'_2 \text{ vrai} = 2{,}88 \cdot 10^{-16}.$$

$$pK'_2 \text{ vrai} = 15{,}54 \pm 0{,}04.$$

Nous avons déjà dit que les complexes du cuivre et de l'α-alanine avaient été étudiés par plusieurs auteurs. La plupart n'ont envisagé que les deux complexes formés à partir de l'ion R^- et certains n'ont donné que les constantes apparentes de dissociation, sans même préciser parfois la force ionique à laquelle ils ont opéré (tableau XI).

Nous voyons cependant que nos valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par les différents auteurs. En particulier celles de MALEY et MELLOR déterminées par des titrages sont très voisines de celles que nous avons calculées par la méthode de la fonction de formation.

En ce qui concerne les constantes vraies nous nous apercevons que nos valeurs se placent très exactement entre celles déterminées d'une part par KEEFER et d'autre part par MONK.

TABLEAU XI

	KEEFER (21) Polarographie $\mu = 0{,}1$ M	KEEFER (22) Solubilités	MALEY et MELLOR (14) Titrages	LI et DOODY (10) Polarographie $\mu = 0{,}28$	ALBERT (15) Titrages	MONK (23) Solubilités	Présent travail $t = 25°$	
							$\mu = 0{,}375$ M	$\mu = 3$ M
pK'_1			8,18				8,07	7,51
pK'_1 vrai		8,40				8,51	8,45	
pK'_2	15,0		14,83	14,82	15,1		14,79	14,03
pK'_2 vrai		15,77				15,37	15,54	

b) Complexes formés à partir de l'ion dipolaire.

$$^{+}H_3N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COO^{-}$$

L'électrospectrophotométrie nous a permis de montrer l'existence de deux complexes chargés deux fois positivement :

$$[Cu(H_3N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COO)]^{++} \quad \text{et} \quad [Cu(H_3N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COO)_2]^{++}$$

dont les équilibres de formation ont été déjà donnés.

Étant donné que nous ne possédons aucun moyen d'atteindre les coefficients d'activité des ions CuR^{++} et CuR_2^{++} nous ne pouvons donner que les constantes apparentes de dissociation. Nous avons obtenu :

$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - COO^{-})}{[Cu(H_3N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COO)]^{++}} = K_1 = 2{,}68 \cdot 10^{-1}$$

$$pK_1 = 0{,}57 \quad \text{pour} \quad \mu = 3\,M$$

et

$$K_1 = 1{,}92 \cdot 10^{-1} \quad pK_1 = 0{,}72 \quad \text{pour} \quad \mu = 0{,}375\,M$$

et

$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - COO^{-})^2}{[Cu(H_3N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COO)_2]^{++}} = K_2 = 8{,}19 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_2 = 3{,}09 \quad \text{pour} \quad \mu = 3\,M.$$

Ces complexes n'ayant jamais été mis en évidence sauf CuR^{++} par KEEFER ([22]), c'est le seul recoupement qui soit possible. Lorsqu'on construit la courbe $pK_1 = f(\sqrt{\mu})$ la valeur de KEEFER (pK_1 vrai $= 1{,}46$) se place correctement en respectant la valeur de la tangeante à l'origine que l'on peut calculer à partir de la relation de KIRKWOOD vue ci-dessus. Par conséquent, nous admettrons que les valeurs déterminées par nous sont exactes.

Aucun recoupement n'est possible en ce qui concerne CuR_2^{++}.

c) Complexe de forme mixte.

Ce complexe

$$\left[Cu \left| \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ H_3N - & CH - & COO \\ H_2N - & CH - & COO \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix} \right| \right]^{+}$$

se forme par la réaction déjà indiquée ci-dessus. Sa constante apparente de dissociation K_2'' est :

$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - COO^{-})(H_2N - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - COO^{-})}{\left[Cu \left| \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ H_3N - & CH - & COO \\ H_2N - & CH - & COO \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix} \right| \right]^{+}}$$

dont les valeurs sont

$$K_2'' = 1{,}30 \cdot 10^{-9} \quad pK_2'' = 8{,}89 \quad \text{pour} \quad \mu = 3\,M$$

et

$$K_2'' = 9{,}74 \cdot 10^{-9} \quad pK_2'' = 8{,}01 \quad \text{pour} \quad \mu = 0{,}375\,M.$$

Ce complexe n'ayant jamais été mis en évidence, aucune comparaison n'est possible.

2. — Comparaison des méthodes électrospectrophotométriques et de la « fonction de formation ».

Il est indiscutable que la méthode électrospectrophotométrique permet d'obtenir beaucoup plus de résultats que la méthode de la fonction de formation : calcul des concentrations des différents complexes, pourcentages en fonction du pH, courbes d'absorption des composés et bien entendu calcul des constantes. En outre, on est sûr que l'équilibre est atteint, ce qui est loin d'être certain quand on utilise la méthode de la fonction de formation. (Le complexe CuR_2^{++} par exemple n'a pu être caractérisé.)

Cette méthode permet donc une étude complète et approfondie de la question et sans elle d'ailleurs, nous n'aurions probablement pas pu mettre indiscutablement en évidence les complexes autres que CuR^{+} et CuR_2. Elle ne possède qu'un grave inconvénient c'est d'être longue.

Au contraire, la méthode de la fonction de formation est beaucoup plus rapide; mais elle n'est malheureusement pas sans inconvénient. On peut toujours obtenir des courbes de formation et calculer des valeurs pour $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ sans que pour cela les complexes correspondants existent. Ceci est d'ailleurs vrai, surtout lorsque les courbes de formation sont des courbes en « S », par opposition à certaines courbes avec paliers que l'on observe quelquefois.

Ces remarques avaient déjà été faites par Y. WORSMER ([24]) en ce qui concerne la partie expérimentale du travail de BJERRUM.

C'est pour ces raisons que nous avons couplé cette méthode avec la conductimétrie qui permet de mettre sans ambiguité les complexes en évidence. De plus, nous donnerions les valeurs des constantes avec certaines réserves si elles n'avaient pas été recoupées au préalable par celles déterminées par l'électrospectrophotométrie.

En conclusion, la méthode de la fonction de formation est excellente pour en recouper une autre mais elle ne saurait, sauf cas exceptionnels, suffire à elle seule. Et dans tous les cas où ce sera possible (existence d'une électrode du métal étudié) nous préférerons utiliser l'électrospectrophotométrie.

BIBLIOGRAPHIE

Paraîtra avec le dernier article.

N° 23. — APPAREIL ÉLECTRONIQUE DE MESURE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES

par JACQUES JOUSSOT-DUBIEN, BERNARD LEMANCEAU
et ADOLPHE PACAULT.

(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.)

(Manuscrit reçu le 7.5.55)

SOMMAIRE

On décrit un appareil électronique de mesures des susceptibilités magnétiques. Cet appareil d'un emploi simple et d'un encombrement très limité permet d'obtenir des résultats analogues à ceux donnés par les appareils classiques à grand champ magnétique constant.

Lorsqu'une substance de perméabilité μ est introduite dans une self, le coefficient de celle-ci varie et on peut déterminer la perméabilité si on connaît la variation de self. Cette constatation est très ancienne et STONER [1] cite la détermination de la perméabilité de certains corps faite par von ETTINGSHAUSEN (1882) et TOWSEND (1896) en utilisant une méthode fondée sur cette observation.

Si les corps ferromagnétiques, que nous excluons de cette étude, donnent des variations de self aisément mesurables il n'en est pas de même des corps paramagnétiques et surtout des corps diamagnétiques.

Il faut attendre les années 1920 pour que les progrès de la technique permettent de reprendre avec plus d'efficacité et de précision la mise au point d'appareils utilisant cette méthode de variation d'inductance, pour mesurer des susceptibilités paramagnétiques. Les travaux faits jusqu'à présent dans cette voie sont peu nombreux. STONER conclut en 1934 que les difficultés expérimentales.... rendent la méthode moins séduisante qu'elle n'apparaît à première vue. SELWOOD [2] en 1943 précise que « de telles méthodes, à quelques exceptions près ne sont pas adaptables aux mesures de susceptibilités magnétiques », et BATES [3] en 1951 signale essentiellement les travaux de GORTER.

Nous allons analyser rapidement les différents mémoires relatifs à la mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence. La plupart des appareils décrits permettent de mesurer la suceptibilité de substances paramagnétiques cent fois plus grandes environ que celle des susbtances diamagnétiques.

Appareils de mesure des susceptibilités paramagnétiques.

En 1920 FALCKENBERG [4] utilise un pont de WHEATSTONE dans lequel une des selfs contient le corps dont on cherche la susceptibilité. La fréquence utilisée est de 10 kilocycles.

En 1922 BELZ [5] construit un appareil utilisant la méthode des battements entre deux oscillateurs pour mesurer la variation de fréquence consécutive à la variation de self due à l'introduction de la substance.

Les deux oscillateurs sont identiques (300 à 500 kilocycles) et, à l'aide d'un écouteur, le battement est comparé à une basse fréquence de référence.

Pour éliminer les variations dues à l'induction électrique la substance est séparée de la self par un écran de verre recouvert d'une faible couche de platine. Les quantités de substances utilisées sont de l'ordre du gramme et la précision sur des mesures absolues est de 3 %.

De 1936 à 1938 GORTER et ses collaborateurs [7] utilisent également la méthode des battements entre deux oscillateurs identiques (fréquence 1,5 à 2 Mégahertz) à lampe triode ; ils détectent et amplifient la basse fréquence et la comparent à une basse fréquence de référence (base de temps Philips) à l'aide d'un oscillographe cathodique.

Pour éliminer l'effet diélectrique ils emploient un écran constitué par des feuilles d'étain ou évaluent cet effet à l'aide d'une substance « non » magnétique » ayant même constante diélectrique que le corps à étudier.

Ils utilisent surtout leur appareil pour étudier la dispersion et l'absorption des substances paramagnétiques à basse température. La précision de leurs mesures est de 2 %.

En 1943 LANCIA (*) [8] compare la fréquence des battements entre deux oscillateurs Colpitts stabilisés

(*) Nous remercions M. LANCIA de nous avoir envoyé sa thèse commentée.

(750 kilocycles par seconde) à celle d'un fréquencemètre de HARTMANN-KEMPF et compense la variation de self par celle d'un condensateur étalonné. L'effet diélectrique est supprimé par un écran d'aluminium fendu suivant une génératrice. La substance occupe un volume de 20 cm³ et la précision des mesures est de 2,5 %.

En résumé, après le travail fondamental de BELZ et les perfectionnements, portant principalement sur la stabilité des oscillateurs, apportés par GORTER et LANCIA il semble que la mesure de susceptibilité en haute fréquence des corps paramagnétiques soit désormais facilement réalisable.

Appareils de mesure des susceptibilités diamagnétiques.

Ce problème est plus délicat puisqu'il faut obtenir une stabilité des oscillateurs et une sensibilité beaucoup plus grande si on veut mesurer avec la même précision relative un effet cent fois plus petit que celui obtenu avec les corps paramagnétiques. Il est nécessaire par ailleurs que la précision donnée par les appareils de mesure en haute fréquence soit du même ordre de grandeur que celle donnée par les appareils mécaniques classiques.

Notons qu'il existe des appareils fondés sur la variation d'induction consécutive à l'introduction d'une substance dans une self soumise à un champ magnétique alternatif de basse fréquence : deux selfs identiques, soumises au même champ magnétique, sont montées en série de sorte qu'aux extrémités du circuit la force électromotrice induite soit nulle. Lorsqu'on introduit la substance à étudier dans l'une des selfs, la variation d'induction se traduit par une force électromotrice (proportionnelle à χ) mesurée après amplification à l'aide d'un galvanomètre.

En 1936 [9] HECTOR et ECKSTEIN et en 1939 HECTOR et PECK dans deux courtes notes communiquent des mesures réalisées avec un dispositif de ce type.

En 1947 S. BROERSMA [10] décrit en détail un appareil du même type fonctionnant à 160 Hertz et dans lequel les quantités de substance employées sont de l'ordre de 10 cm³. Il mesure les susceptibilités de corps diamagnétiques avec une précision de 1 ‰, précision atteinte grâce aux soins exceptionnels qu'il a apporté à la mise en œuvre de ce procédé.

BROERSMA décrit en outre un appareil à induction variable dans lequel la variation d'induction dans une self soumise à un champ constant est provoquée par le déplacement rapide de la substance dans ce champ. Cette méthode lui donne une précision très inférieure à celle de l'appareil précédent et n'a pas été exploitée.

En 1953 [11,12] nous avons construit un appareil à variation de fréquence permettant de mesurer à 1 % près la susceptibilité des liquides ou solides diamagnétiques. La quantité de substance utilisée étant de l'ordre de quelques cm³.

Notre appareil a été présenté à la Société de Chimie Physique le 26.5.54 et exposé à l'exposition de la Société de Physique en mai 1954. Nous le décrivons en détail dans le présent mémoire.

En 1955, EFFEMEY, PARSONS et BOCKRIS [13] ont réalisé un appareil très voisin du nôtre.

On notera cependant que ces auteurs n'ont pas cru devoir attacher à l'écran électrique l'importance qu'il nous semble avoir, ce qui rend leur appareil d'un usage limité puisque le magnétisme des corps ayant des constantes diélectriques élevées n'est pas mesurable avec précision.

I. — MÉTHODE EMPLOYÉE. — SES EXIGENCES.

Le coefficient de self d'un solénoïde devient, lorsqu'on y introduit une substance de susceptibilité K :

$$L = L_0(1 + 4\pi K) \; (*)$$

d'où

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = 4\pi K \; (*), \quad (L_0 = \text{coefficient de self par rapport au vide.})$$

dans le cas pratiquement irréalisable où la susbtance occupe tout le volume V soumis au champ magnétique de la self. La variation de self est donc toujours inférieure à sa valeur théorique, on peut écrire $\frac{\Delta L}{L_0} = 4\pi K \eta$, $\eta < 1$, coefficient de remplissage tenant compte de ce que la substance n'occupe qu'une partie du volume V.

La mesure d'une susceptibilité magnétique se ramène à celle de la variation d'un coefficient de self, qui peut se ramener elle-même à celle d'une variation de fréquence d'un circuit oscillant self-capacité, dont la fréquence ν est donnée par l'équation : $L \; C\omega^2 = 1$.

(C = capacité totale du circuit, ω = pulsation = $2\pi\nu$)

Par conséquent, à la variation de self ΔL due à l'introduction d'une susbtance correspond une variation de fréquence :

(*) K = susceptibilité de l'unité de volume reliée à la susceptibilité spécifique χ par la relation $K = \chi\rho$, (ρ = masse spécifique de la substance), pour les substances diamagnétiques $\chi \sim 10^{-6}$ C.G.S.

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L} = -2\pi\eta K$$

$\frac{\Delta \nu}{\nu} \sim K$ car l'expérience montre que $\eta \sim 0{,}2$, donc $2\pi\eta \sim 1$,

d'où

$\frac{\Delta \nu}{\nu} \sim 10^{-6}$ puisque $\sim K\,10^{-6}$ ($K_{\text{benzène}} = -0{,}615\,10^{-6}$).

La variation de fréquence $\Delta\nu$ n'est mesurable que si la stabilité des oscillations électriques est excellente pendant le temps nécessaire à une mesure et si la sensibilité du dispositif de mesure de cette variation de fréquence est suffisante.

Comme nous le verrons par la suite le choix de la fréquence résulte d'un compromis entre la stabilité de l'oscillateur en fonction de la fréquence d'une part et de la sensibilité du détecteur d'autre part. ν a été choisi égal à 5 Megahertz; dans ces conditions $\Delta\nu$ est de l'ordre de 3 Hertz.

Pour obtenir la précision de 1 % environ donnée par les appareils classiques à champ magnétique statique, la fréquence doit être mesurée à 0,03 Hertz près. Ceci limite les fluctuations de l'oscillateur à des valeurs inférieures à 0,03 Hertz, autrement dit impose une stabilité relative $\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{0{,}03}{510^6} = 6\ 10^{-9}$, pendant le temps évidemment court (quelques dizaines de secondes) nécessaire à la mesure.

Des conditions aussi strictes sont délicates à réaliser, ce qui explique les essais infructueux faits dans le passé et les difficultés rencontrées dans la mise au point de cet appareil.

II. — SCHÉMA DE PRINCIPE (fig. 1).

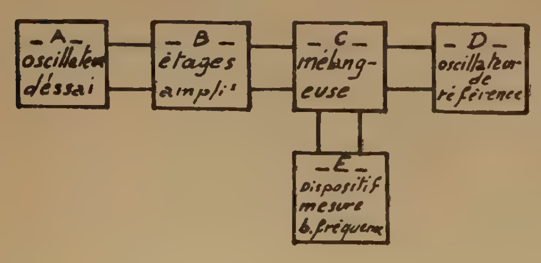


Fig. 1.

L'appareil comprend essentiellement :

A. — L'oscillateur d'essai — oscillateur self capacité — dans la self duquel on introduit la substance dont on veut mesurer la susceptibilité.

B. — Plusieurs étages électroniques — tampon, amplificateur.

C. — L'oscillateur de référence — oscillateur à quartz de fréquence 5 Megahertz.

D. — Mélangeur fournissant entre les deux oscillateurs un battement de quelques centaines de Hertz.

E. — Le dispositif de mesure dont l'organe essentiel est un tube cathodique.

III. — ÉTUDE THÉORIQUE DU FONCTIONNEMENT DE L'OSCILLATEUR D'ESSAI.

La pièce maîtresse de l'appareil est l'oscillateur d'essai.

C'est un oscillateur Colpitts modifié Clapp-Gouriet. Il peut être schématisé par la figure 2 quant à son

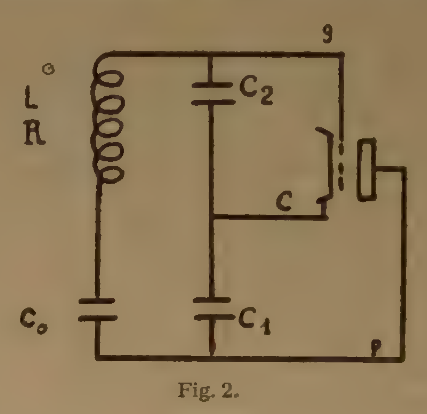


Fig. 2.

fonctionnement en haute fréquence, la condition d'oscillation est :

$$R < \frac{S}{C_1 C_2 \omega^2}$$

et les meilleures conditions de stabilité sont réalisées pour $C_1 = C_2$

D'où

$$R < \frac{S}{C_1^2 \omega^2}$$

R = résistance ohmique du circuit oscillant en H.F. (pratiquement celle de la self).

S = pente de la lampe en mA V^{-1}.

Pour une self donnée ($R = 1\ \Omega$, $L = 10\ \mu H$) et une lampe de pente $S = 5$ mAV^{-1}, on calcule :

$C_1 = 2232$ pF, d'où C_0.

Un circuit effectivement réalisé avait pour caractéristiques :

$R = 1\Omega$, $C_1 = 2000$ pF, $S = 5$ m. AV^{-1}

Self

$L = 10\mu H$, $C_0 = 110$ pF.

Stabilité.

La stabilité de l'oscillateur est conditionnée par la rigidité mécanique du circuit électrique, la stabilité de la température, la stabilité des capacités et la stabilité du fonctionnement du tube.

Quand on a apporté le plus grand soin à la construction mécanique de l'oscillateur, qu'on a thermostaté le circuit oscillant, utilisé des matériaux et des capacités de la meilleure qualité qu'on puisse trouver dans le commerce, il reste encore de petites variations des capacités inter-électrodes du tube.

Ces variations de capacité interélectrodes sont dues en grande partie à l'alimentation du tube. Il faut donc chauffer le filament avec des accumulateurs et utiliser une haute tension stabilisée. Dans les meilleures conditions cependant le tube est le siège de petites variations de capacité dont nous allons étudier l'influence sur la fréquence.

Influence des capacités interélectrodes.

La capacité totale C du circuit oscillant est défini par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_1 + \gamma_1} + \frac{1}{C_2 + \gamma_2}$$

γ_1 et γ_2 sont les capacités interélectrodes ramenées aux espaces cathode-plaque et cathode-grille.

Les variations de γ_1 et de γ_2, entraînent une variation :

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{dC}{C} = -\frac{C}{2}\left(\frac{d\gamma_1}{(C_1+\gamma_1)^2} + \frac{d\gamma_2}{(C_2+\gamma_2)^2}\right)$$

En négligeant γ_1 et γ_2 devant $C_1 = C_2$ et posant $d\gamma_1 + d\gamma_2 = d\gamma$ il vient :

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{C}{C_1^2}\,d\gamma$$

Remarquons que pour avoir $\frac{d\nu}{\nu} < 6.10^{-9}$, il faut que :

$$d\gamma < \frac{2.6.10^{-9}.C_1^2}{C} \sim 4.10^{-4}\text{pF}.$$

Afin de réduire l'influence des variations $d\gamma$ il faut que le rapport $\frac{C}{C_1^2}$ soit le plus petit possible.

L'ordre de grandeur du maximum de C_1 est donné par :

$$C_1^2 = \frac{S}{R\omega^2}$$

Le terme $\frac{C}{C_1^2}$ s'écrit donc :

$$\frac{CR\omega^2}{S}$$

Il existe en outre une relation empirique entre le coefficient de surtension de la self $Q = \frac{L\omega}{R}$ et la fréquence :

$$Q = kr\sqrt{\omega}$$

Expression dans laquelle r est le rayon de la self et k un coefficient qui dépend des rapports $\frac{l}{2r}$ (l, longueur de la self), et $\frac{d}{c}$ (d diamètre du fil et c pas de l'enroulement).

k est maximum pour $\frac{d}{c}$ voisin de 0,6. Nous nous placerons dans cette condition.

On trouve alors :

$$\frac{C}{C_1^2} = \frac{CR\omega^2}{S} = \frac{C\omega^2L\omega}{SQ} = \frac{C\omega^2L\omega}{Skr\sqrt{\omega}}$$

soit :

$$\frac{C}{C_1^2} = \frac{LC\omega^2\sqrt{\omega}}{krS}$$

Mais $LC\omega^2 = 1$, d'où :

$$\frac{C}{C_1^2} = \frac{\sqrt{\omega}}{krS}$$

Telle est l'expression dont la valeur minimum assure la plus grande stabilité de l'oscillateur en ce qui concerne le tube.

1. — Il peut sembler avantageux d'utiliser des tubes à forte pente. Mais ces tubes ont également de fortes capacités interélectrodes, et les varations de ces capacités sont également fortes. C'est pourquoi nous avons choisi un tube de pente moyenne.

2. — La formule montre qu'on a intérêt à construire une self telle que le produit kr soit élevé.

Cependant nous avons voulu réaliser un appareil n'exigeant pas un trop grand volume de substance. Nous nous sommes imposés un volume maximum de 5 cm³.

Si on augmente le volume de la self en conservant sa forme (k constant) le coefficient de remplissage diminue proportionnellement au cube des dimensions alors que le facteur de stabilité augmente seulement proportionnellement aux dimensions. Il faut donc essayer de réaliser un coefficient de remplissage maximum, ce qui limite le volume de la self.

Il s'agit alors de chercher pour une self de volume V la meilleure forme à lui donner pour que $k\ r$ soit

maximum. La figure 3 donne en fonction de $\frac{l}{2r}$ les courbes :

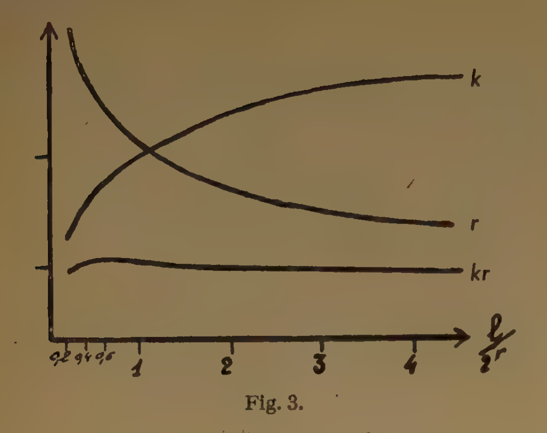


Fig. 3.

$$k = f_1\left(\frac{l}{2r}\right) \text{ (relation empirique)}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{2\pi \frac{l}{2r}}}$$

déduite de $V = \pi r^2 l$ qui exprime que le volume est constant et

$$kr = f_2\left(\frac{l}{2r}\right)$$

La courbe kr accuse un léger maximum pour $\frac{l}{2r} = 0{,}6$.

Ce calcul ne tient pas compte de la répartition du champ, le long de l'axe du solénoïde. L'espace en dehors de la self participe d'autant plus au remplissage que la self est plus courte. Pratiquement les rapports $\frac{l}{2r}$ compris entre 2 et 4 nous ont semblé les plus favorables.

3. — La formule montre enfin que l'instabilité due au tube est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. On a donc intérêt à choisir une fréquence aussi basse que possible, afin que la stabilité de l'oscillateur soit indépendante du tube.

Mais puisque la détection est comme nous l'avons déjà dit d'autant plus facile que la fréquence est élevée, un compromis s'impose entre ces deux exigences opposées.

IV. — ÉTUDE THÉORIQUE DU DÉTECTEUR

La mesure de variation de la fréquence de l'oscillateur d'essai se ramène à la mesure de variation de la fréquence de battement.

On peut soit mesurer directement la basse fréquence, soit travailler à basse fréquence constante. Nous avons choisi cette dernière méthode.

Dans ce cas on peut soit compenser la variation de self due à l'introduction de la substance à étudier par une variation de capacité préalablement étalonnée soit compenser la variation de la fréquence de l'oscillateur d'essai par une même variation de fréquence de l'oscillateur de référence. Nous avons utilisé ces deux procédés.

La fixité de la basse fréquence est contrôlée à l'aide d'un tube cathodique par la méthode suivante :

On forme sur l'écran du tube un cercle de déphasage en portant sur les plaques horizontales et verticales deux tensions sinusoïdales de fréquence fixe — en l'occurence celle du secteur — déphasées de $\frac{\pi}{2}$ l'une par rapport à l'autre. Le Wehnelt du tube est modulé à l'aide de la tension d'oscillation de battement. Si la fréquence de battement est un multiple entier de la fréquence du secteur, on observe sur l'écran un nombre d'arcs de cercles égal à ce multiple et ces arcs de cercle sont immobiles.

En effet les maxima d'intensité se placent aux temps t définis par : $\cos \omega_B t = +1$; ω_B pulsation de battement $= 2\pi\nu_B$.

C'est-à-dire :

$$t = \frac{2\pi n}{2\pi\nu_B} = \frac{n}{\nu_B} \quad \text{avec } n = 1, 2 \ldots p$$

Le cercle de déphasage est balayé à la vitesse angulaire $\nu_B = 2\pi\nu'$ ($\nu' = 50$ Hertz).

Les maximum apparaissent sur le cercle aux angles

$$\varphi = \omega' t = 2\pi n \frac{\nu'}{\nu_B}$$

Si $\nu_B = p\nu'$ avec p entier,

$$\varphi = 2\pi \frac{n}{p}$$

Si $\nu_B = p\nu' + \Delta\nu$
les maximum apparaissent aux temps :

$$t = \frac{n}{p\nu' + \Delta\nu}$$

soit aux angles :

$$\varphi = 2\pi \frac{n\nu'}{p\nu' + \Delta\nu}$$

Pour $n = p$ le maximum sera en avance sur celui du tour précédent de :

$$d\varphi = 2\pi - 2\pi \frac{p\nu'}{p\nu' + \Delta\nu} = 2\pi - 2\pi \frac{1}{1 + \frac{\Delta\nu}{p\nu'}}$$

soit en première approximation :

$$d\varphi = + 2\pi \frac{\Delta\nu}{p\nu'}$$

La vitesse de rotation apparente des arcs de cercle sera :

$$\nu' d\varphi = 2\pi \frac{\Delta\nu}{p}$$

Si le rayon du cercle est a, la vitesse linéaire est :

$$v = 2\pi a \frac{\Delta\nu}{p}$$

On a intérêt à faire p petit. Cependant les spots gagnent en netteté, d'où un gain dans la précision du pointé, lorsque p est assez grand. En pratique on fait $6 < p < 10$ soit $300 < \nu_B < 500$

Pour $a = 3$ cm , $p = 10$, $\Delta\nu = 0{,}03$ H_z : $v = 0{,}5$mn sec.

Si les deux oscillateurs étaient parfaitement stables dans le temps on disposerait de tout le temps nécessaire pour apprécier l'immobilité ou le mouvement. Mais l'expérience montre qu'il faut faire la mesure en quelques secondes seulement. Avec les données précédentes, l'appréciation de l'immobilité se fait en moins d'une seconde.

V. — DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET RÉALISATION PRATIQUE.

Nous avons utilisé les matériaux et les pièces détachées de la meilleure qualité qu'on puisse actuellement trouver dans le commerce et le plus grand soin a été apporté au montage mécanique et au cablage (fig. 4).

A. — L'oscillateur d'essai.

Le montage Clapp-Gouriet permet de placer le tube oscillateur assez loin du circuit oscillant proprement dit. Ce dernier est à l'intérieur d'un blindage à doubles parois, entre lesquelles circule un courant d'eau thermostatée.

La self est constituée par un enroulement à une seule couche bobinée sur un tube de quartz siliconé, de 22 mm de diamètre, rainuré au pas de 2 mm sur 60 mm. Nous avons utilisé du fil de cuivre de 12/10mm.

La self est placée dans l'axe d'un blindage cylindrique en cuivre de 80 mm de diamètre. Sur l'extérieur du blindage sont fixés les condensateurs C_0, C_1 et C_2.

L'introcudtion d'un échantillon dans la self provoque une variation de fréquence due en majeure

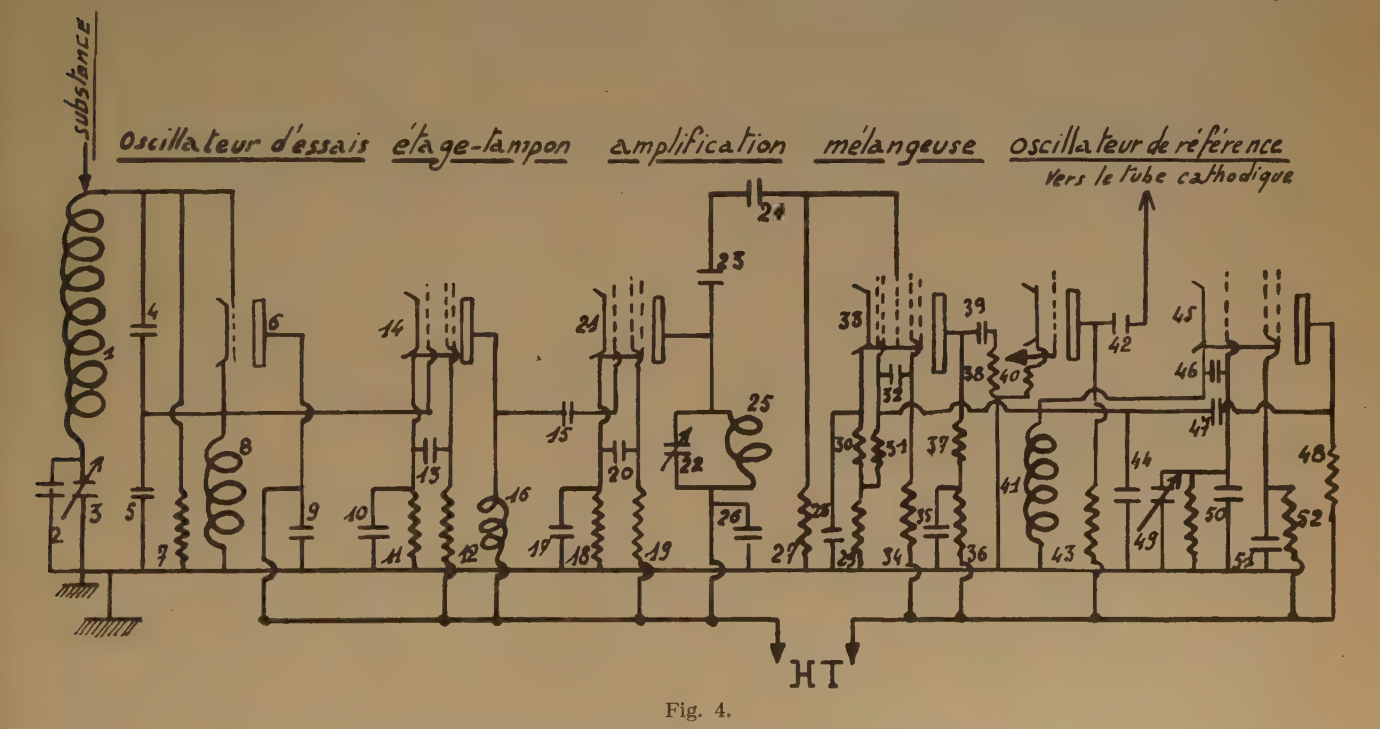


Fig. 4.

1. — L = 10μ H; 8, 41-12μ H; 21 self de choc; 25 — 10μ H;
2. — 50 p F_{mica}; 3,22 — variable à air 75 p F; 4,5 — 1000 p,F_{mica} 15, 23, 24, 47 — 100 p F; 9, 10, 13, 17, 20, 26, 28, 32, 35, 51 — 10 000 p F 39,42 — 50 000 p F; 44 — 27 p F; 46 — 10 p F; 49 — 10 p F variable à air 7,47 KΩ : 36, 37, 48, 52 — 10K Ω : 11,18 — 300 Ω; 12, 19, 27 31 — 100 KΩ; 29 — 400 Ω; 30, 40 — 1 000 Ω; 43 — 27K Ω; 38 pot 500 K Ω 50 quartz; 6 — E C 81; 14, 21 — E F 80; 33 — E C H 81; 45 — E F 42.

partie à la variation de la capacité propre de la self. Le champ électrique à l'intérieur de la self doit être éliminé par un écran aussi parfait que possible :

Sur un tube de quartz de 18 mm de diamètre, nous avons collé une feuille d'aluminium de 4/100 mm d'épaisseur et nous l'avons fendue suivant 20 génératrices (l'épaisseur de pénétration dans l'aluminium à 5 Megahertz est de 3,7 10^{-2} mm). La longueur de l'écran est à peu près le double de celle de la self et ses extrémités sont mises à la masse.

Cet écran est efficace dans le cas le plus défavorable des substances de constante diélectrique élevées (par exemple l'eau) quand on lui adjoint un tube concentrique de plus petit diamètre qui sert en outre à guider le tube porte échantillon.

La lampe est une triode de pente moyenne (5 m AV^{-1}). Dans un lot du même type nous avons sélectionné les lampes qui permettaient d'assurer un fonctionnement stable des oscillations dans le temps. La tension plaque est obtenue à partir du secteur par l'intermédiaire d'une alimentation électronique stabilisée. Le chauffage du filament est assuré par des accumulateurs.

B. — Étage tampon apériodique et amplificateur.

Le niveau des oscillations à la sortie de la lampe oscillatrice est faible, quelques dixièmes de volt. Avant d'attaquer l'étage mélangeur la tension d'oscillation est amplifiée par une pentode à circuit plaque accordé. Pour éviter la réaction de cette amplification sur la fréquence propre du circuit oscillant principal, nous avons interposé entre la triode oscillatrice et la pentode amplificatrice une pentode montée en amplificatrice apériodique de gain approximativement égal à 1.

C. — L'oscillateur à quartz.

Nous avons choisi comme oscillateur de référence un oscillateur à quartz plutôt qu'un oscillateur identique à l'oscillateur d'essai. En effet, mise à part l'instabilité de fréquence, d'ailleurs peu gênante, due à la dérive thermique, toutes les autres causes d'instabilité instantanées ne sont pas compensées en utilisant deux oscillateurs identiques. Les petites variations instantanées des tensions mécaniques dans la self, dans les connections et dans les condensateurs, ainsi que les variations des caractéristiques des lampes sont incohérentes. De plus, avec un quartz, on peut facilement obtenir une bonne stabilité instantanée, supérieure à celle de l'oscillateur d'essai. L'oscillateur à quartz est cablé suivant un schéma analogue à celui de l'oscillateur d'essai.

Pour réduire le couplage entre les deux oscillateurs, nous avons utilisé une pentode montée en E.C.O. Nous avons pris un quartz de coupe AT thermostaté.

D. — La basse fréquence.

Les oscillations HF de l'oscillateur d'essai et du quartz attaquent les grilles d'une lampe mélangeuse du type heptode et l'on prélève sur la plaque la tension de battements. Pour une fréquence de battement supérieure à 50 Hertz ce montage simple, non seulement n'accroche pas, mais les réactions de couplage sont négligeables.

La basse fréquence est amplifiée par une triode.

E. — Dispositif de mesure.

La fréquence de battement, contrôlée à l'aide du tube cathodique comme il a été décrit précédemment, est ajustée par réglage de la fréquence du quartz. Celle-ci peut en effet varier dans de faibles limites, 1 000 périodes environ pour un quartz à 5 Megahertz, quand on fait varier la capacité en parallèle du quartz. Pour ce faire, nous utilisons un condensateur variable de 10 *pF*, sur l'axe duquel est monté un démultiplicateur. Ce condensateur est étalonné par rapport à la fréquence du secteur (voir tableau I).

TABLEAU I

B. F. en Hz	300	350	400	450	500
Division du cadran 0 à 1000	135	284	439	621	803

La variation de fréquence est linéaire entre les divisions 450 et 800 du cadran.

VI. — MESURES ET RÉSULTATS.

L'appareil ne permet pas de faire des mesures absolues car le coefficient de remplissage η n'est pas connu avec précision. Cependant η calculé à partir de la mesure de susceptibilité d'une substance de référence, est en bon accord avec la valeur calculée à partir des dimensions de la self.

Les mesures relatives sont effectuées par rapport au benzène.

Le volume de l'échantillon est compris entre 2 et 4 cm^3. La substance est contenue dans un tube

dont la position dans la self est parfaitement définie et toujours le même.

Les variations de fréquence dues au tube vide et au tube contenant le benzène sont des constantes de l'appareil.

La mesure se fait de la façon suivante : le tube étant dans la self on règle la fréquence du quartz de façon à immobiliser les spots sur l'écran du tube cathodique, on fait une première lecture sur le cadran. Le tube est alors retiré de la self, les spots ramenés à l'immobilité et on fait la deuxième lecture. Soit n_t la différence des divisions lues pour le tube vide, n_R pour le benzène et n_s pour la substance de masse spécifique ρ_s dont on cherche la susceptibilité χ_s.

On a avec une très bonne approximation (erreur inférieure à 0,2 %) ([16])

$$\chi_S = \frac{n_S - n_t}{n_R - n_t} \times \frac{\chi_R \rho_R - K_a}{\rho_{app}} + \frac{K_a}{\rho_S}$$

K_a susceptibilité de l'air,

χ_R susceptibilité spécifique du benzène.

ρ_R masse spécifique du benzène.

TABLEAU II

Substance	ρ_{app}	$\Delta\nu$	$-10^6\chi_{litt.}$	$-10^6\chi_{mes.}$
Benzène	0,879	5,30	0,700	—
$CH\ Cl_3$	1,485	6,24	0,495	0,492
$C_6H_5CH_3$	0,866	5,40	0,723	0.723
$C\ Cl_4$	1,595	6,02	0,432	0,438
$C\ S_2$.............	1,263	6,02	0,542	0,552
CH_3OCH_3	0,792	3,96	0,580	0,572
S	1.0	2,52	0,483	0,490
Acide tartrique...	0,695	4.00	0,449	0.450
Glucose	0,928	4.47	0,570	0,570
Naphtalène.......	0,16	0,83	0,717	0,717

ρ_{app} est la densité apparente de la substance (égale à ρ_s dans le cas des liquides) : quotient de la masse de substance par le volume qu'elle occupe.

Le tableau II donne un certain nombre de résultats; la précision des mesures est de l'ordre de 1 %.

Les mesures faites à cette fréquence donnent des résultats comparables à celles obtenues par les méthodes à champ magnétique statique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. G. STONER. — *Magnetism and Mater*, Methuen, 1934.

(2) P. W. SELWOOD. — *Magnetochemistry*, Interscience Publishers Inc., 1943.

(3) L. F. BATES. — *Modern Magnetism*, Cambridge University Press, 1951.

(4) G. FALCKENBERG. — *Ann. der Physik*, 1920, **51**, 2, 167, et *Zeits f. Phys.*, 1921, **5**, 70-76,

(5) M. H. BELZ. — *Phil. Mag.*, 1922, **44**, 479-501, et *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1922, **21**, 2.

(7) C. J. GORTER. — *Physica*, 1936, **3**, 503.
C. J. GORTER et F. BRONS. — *Physica.*, 1937, **4**, 579-584.
C. J. GORTER. — *Physik. Zeits.*, 1938, **39**, 815-823.

(8) R. LANCIA. — *Thèse Imp. Allier*, Grenoble, 1943. Laboratoire de M. NÉEL.

(9) L. G. HECTOR et G. T. EKSTEIN. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 643.
L. G. HECTOR et M. F. PECK. — *Phys. Rev.*, 1936, **55**, 672.

(10) S. BROERSMA. — *Thèse Martinus Nijhoff La Haye* 1947 *et Rev. of scientific Instruments*, 1949, 20, 660-663.

(11) A. PACAULT, B. LEMANCEAU et J. JOUSSOT DUBIEN. — *C.R.*, 1953, **237**, 1156.

(12) Brevet déposé le 29/4/54, n° 66 8124 par le C.N.R.S.

(13) HG. EFFEMEY, D. F. PARSONS et J. O' M. BOCKRIS. — *J. Sci. Inst.*, 1955, **32**, 99-102.

(14) J. K. CLAPP. — *Proc. I.R.E.*, 1948, **36**, 356-358.

(15) G. G. GOURIET. — *Wireless Engr.*, 1950, 105-112.

(16) A. CARISTAN. — *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Bordeaux 1955.

N° 24. — ÉTUDE ÉLECTROPHORÉTIQUE D'UNE PROTÉINASE SECRÉTÉE PAR LA BACTÉRIE AÉROBIE *"Sarcina flava"*

par Louis COLOBERT et Serge de MENDE.

[*Travail du Centre d'Electrophorèse du C.N.R.S, Paris*]

(*Manuscrit reçu le 4.10.55*)

SOMMAIRE

La souche de la bactérie aérobie « Sarcina flava » isolée de l'air par Beumer [1] et désignée provisoirement par cet auteur sous le nom de Coccus P, secrète dans les milieux de culture une protéinase particulièrement sensible à la présence de calcium [5, 7, 8]. Les conditions physiologiques de synthèse de cette protéinase et en particulier sa génèse à partir d'un proenzyme ont fait l'objet de récentes publications [9, 16]. Nous avons pu purifier cette protéinase par une méthode de précipitation fractionnée par le sulfate d'ammonium, complétée par l'adsorption sélective des dernières impuretés sur hyflosupercel et charbon, en présence d'une concentration en sulfate d'ammonium élevée [3]. Le produit obtenu possède une activité protéolytique spécifique 580 fois plus élevée que celle du jus brut primitif. Ce degré de purification n'ayant pas pu être dépassé, le produit a été soumis à l'électrophorèse (*) dans le but de vérifier son homogénéité.

Dans ce mémoire, nous décrivons tout d'abord les phénomènes observés qui ne peuvent être interprétés par la théorie classique; nous montrons qu'ils postulent l'existence d'interactions entre les molécules de protéinase aboutissant à la formation d'associations moléculaires réversibles. L'application de la méthode de Steiner [16] aux observations expérimentales a permis de calculer des coefficients de diffusion moyens et des mobilités moyennes, et de mettre en évidence l'influence de la concentration en protéine sur ces grandeurs.

I. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Conditions expérimentales.

La protéinase étudiée est, au double point de vue de l'activité et de la stabilité, extrêmement sensible à la présence de calcium [3,5]. De même le comportement électrophorétique est fortement influencé par la teneur en calcium du milieu; aussi à côté des facteurs constitués par la force ionique, le pH, la concentration en protéine, a-t-on été conduit à étudier systématiquement l'influence de la concentration de cet ion.

Toutes les expériences ont été réalisées avec la protéinase purifiée et lyophilisée. La concentration en protéine a été simplement déterminée par pesée du produit lyophilisé et dissolution dans 12 ml du tampon choisi. Des essais préliminaires ont montré que la nature des anions des solutions tampon ne modifie pas sensiblement les phénomènes : on a étudié à ce point de vue les tampons citrate, phosphate, acétate, borate et véronal. Après la dissolution, on dialyse pendant 24 à 48 heures à la chambre froide contre le tampon ayant servi à la dissolution en le changeant plusieurs fois. On complète alors à 15 ml avec le même tampon. Lorsque les tampons utilisés ne contiennent pas de calcium, on admet que les ions calcium dissociables contenus dans la préparation lyophilisée sont éliminés au cours de la dialyse.

Influence du pH.

Le pH a une influence marquée sur l'aspect des diagrammes, mais dans tous les cas on observe un certain nombre d'anomalies inexplicables par la théorie classique. Ainsi même à pH 8,6 où les choses paraissent plus simples puisque la courbe de répartition du gradient d'indice est symétrique (Planche I, diagrammes 4, 5, 6 et 7) on constate les deux anomalies suivantes :

1° Pour un même diagramme, la surface des deux frontières n'est pas égale : celle de la montante est toujours sensiblement plus petite que celle de la descendante.

2° La valeur des mobilités calculées par la méthode classique de la médiane sur chacune des frontières d'un même diagramme d'électrophorèse n'est pas la même : celle calculée sur la frontière ascendante est toujours beaucoup plus grande que celle calculée sur la frontière descendante.

(*) L'appareil utilisé est du type Tiselius, c'est un Focal B construit par la maison Stübin à Bâle (dispositif optique du type Philpot-Svensson).

La cellule utilisée est une cellule standard de 84 mm de haut. La tension aux bornes de l'appareil est de 250 volts.

Pour toutes les valeurs du pH autres que 8,6 les frontières ne sont plus symétriques par rapport à la médiane, elles se déforment et d'autant plus que l'on s'écarte de ce pH, que ce soit vers les pH plus alcalins ou plus acides : l'ascendante devient fortement asymétrique ; elle reste unique, sans tendance à se décomposer mais son bord antérieur devient rectiligne alors que son bord postérieur traîne davantage (Planche I, diagrammes 1, 2 et 3); dans l'ensemble elle devient aiguë et étroite comme si la diffusion ne se faisait pas librement. Quant aux frontières descendantes au contraire, elles s'étalent considérablement, deviennent également dissymétriques mais ne se séparent jamais en plusieurs composants distincts aussi longtemps que l'on a pu prolonger les expériences.

Si l'on essaie d'interpréter ces dissymétries comme résultant de la combinaison de plusieurs courbes de Gauss, on constate que le rapport des concentrations relatives des constituants évalués de cette manière non seulement varie d'une expérience à une autre, mais encore varie au cours d'une même expérience. De plus, si l'on compare les mobilités calculées à l'aide de cette interprétation, on ne retrouve jamais dans la frontière descendante un constituant ayant une mobilité aussi grande que celle de la frontière ascendante. L'impossibilité de décomposer de manière cohérente les frontières descendantes en un petit nombre de courbes de Gauss enlève tout sens aux « *mobilités* » calculées sur celles-ci, alors qu'au contraire l'étroitesse des frontières ascendantes

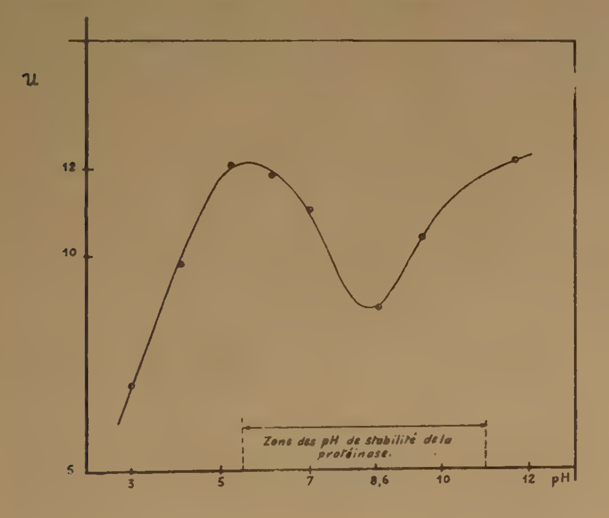


Fig. 1. — Variation de la mobilité U en fonction du pH.

$\mu = 0{,}01$ $C = 1\ \%$
$t = 3°$ $Ca^{++} = 0$

permet de calculer sans ambiguité par la méthode classique de telles grandeurs. Comme on le montrera plus loin, ces dernières ont une signification physique précise : celle d'une mobilité moyenne.

Interprétée de la manière classique, la courbe de variation de la mobilité en fonction du pH (fig. 1) montrerait que la charge électrique de la protéine demeure constamment négative dans toute la zone des pH étudiés, c'est-à-dire que le pH isoélectrique, s'il existe, est situé très en dessous de pH 3. Mais cette courbe montrerait également que la variation de la mobilité change de sens entre pH 5,5 et pH 10 : alors qu'elle croît régulièrement de pH 3 à pH 5,5, elle atteint là un maximum, puis elle décroît, passe par un minimum à pH 8,6 et recommence à croître. Or si la variation de la charge nette des protéines est bien la conséquence de l'ionisation progressive des groupements ionogènes, l'existence d'un minimum postule soit de profonds remaniements dans la structure moléculaire aboutissant à la libération de nouveaux groupements ionogènes jusque là cachés, soit des interactions chimiques ou physiques entre les molécules.

Influence de la force ionique.

Les expériences qui ont servi à l'étude du pH ont été réalisées avec des tampons de force ionique égale à 0,03. Lorsque cette dernière est portée à 0,15 (par addition de chlorure de sodium à un tampon véronal-acide chlorhydrique) on observe d'importantes modifications au niveau des frontières ascendantes : alors que dans les essais précédents elle restait unique, on observe un dédoublement net quoique dans l'ensemble elle conserve la même forme étroite et abrupte (Planche II, diagrammes 11, 12 et 13). Ce dédoublement de la frontière ascendante ne s'accompagne aucunement de dédoublement au niveau de la frontière descendante dont l'aspect reste indépendant de la force ionique.

Influence de la concentration en calcium.

L'influence du calcium introduit dans des tampons véronal sodique-acide chlorhydrique sous la forme de chlorure de calcium, a été étudiée entre les pH 7 et 9,2, la force ionique étant maintenue égale à 0,15 par addition d'une quantité convenable de chlorure de sodium.

A pH 8,55, la solution de protéinase parait homogène : en gros les deux frontières sont assimilables à des courbes de Gauss quelle que soit la concentration en calcium. Cependant l'influence de cet ion se manifeste sur les mobilités : d'une part, celles-ci sont diminuées d'autant plus que la concentration en calcium est plus élevée et d'autre part cette diminution est toujours beaucoup plus marquée

pour les mobilités des frontières descendantes que pour celles des frontières montantes correspondantes; il en résulte que l'écart existant entre les mobilités calculées sur les deux frontières d'un même diagramme d'électrophorèse augmente avec la concentration en calcium comme le montre la figure 2.

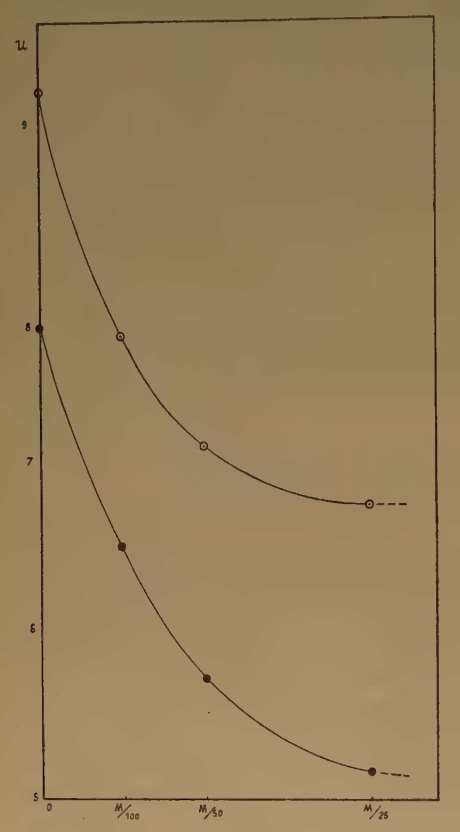


Fig. 2. — Variations des mobilités à pH 8,6 en fonction de concentrations en calcium variables (force ionique constante).

O mobilités calculées sur les frontières ascendantes.

● mobilités calculées sur les frontières descendantes.

Parallèlement, les deux frontières d'un même diagramme deviennent de plus en plus dissemblables du fait de l'étalement progressif des frontières descendantes.

Comme on l'a constaté dans l'étude à force ionique plus faible, de part et d'autre du pH 8,6, l'hétérogénéité de la solution devient plus manifeste : chaque frontière devient dissymétrique, mais alors que les descendantes s'étalent, les montantes deviennent aiguës tout en se dédoublant nettement. Ce dédoublement se manifeste différemment suivant le pH auquel est pratiqué l'expérience. A pH 9,2, en l'absence de calcium, pendant toute la durée de l'expérience (18 000 secondes), on n'observe pas le dédoublement de la frontière ascendante mais il existe un léger ressaut sur le bord antérieur qui traduit une certaine hétérogénéité. Avec la concentration M/100 en calcium, ce ressaut se manifeste beaucoup plus tôt, puis il se détache trois pointes. Avec la concentration M/50 on n'observe plus que deux pointes et avec M/25 la séparation de ces deux pointes est très longue à apparaître.

Les phénomènes observés à pH 7,0 (Planche II) sont très intéressants. En l'absence de calcium la frontière ascendante est nettement dédoublée au bout de 18 000 sec. Avec la concentration M/100 ce dédoublement est plus précoce, mais pour la concentration M/50 (Planche II, diagrammes 8, 9 et 10, et figure 3) il se produit un fait remarquable : si l'on prolonge suffisamment l'expérience, la pointe postérieure, après s'être séparée diminue de surface. Ce phénomène est encore accentué lorsque la concentration en calcium atteint M/25 : on assiste à la disparition totale de la seconde pointe dès 18 000 sec. alors qu'elle était parfaitement manifeste à 1 2000 sec. (fig. 3).

Influence de la concentration en protéine.

Les anomalies sont d'autant plus accentuées que la solution protéique est plus concentrée. Ainsi pour la concentration de 0,50 g pour 100 ml, le comportement est sensiblement celui d'une protéine pure (Planche III. diagrammes 19, mais lorsque la concention est élevée à 0,72 % 1% 1,4 % (Planche III, diagrammes 18, 17 et 14) toutes autres conditions étant égales, le degré d'hétérogénéité augmente. De plus, les mobilités dépendent de la concentration en protéine; elles sont d'autant plus faibles que celle-ci est elle-même plus faible. Ainsi, pour les frontières ascendantes, la mobilité du constituant le plus rapide prend successivement les valeurs de 8,5-9,0-9,7- et 11.

II. — INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

Hypothèse de l'association moléculaire réversible.

Des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits ont été parfois observés au cours de l'électrophorèse de protéines lorsqu'il existe des interactions moléculaires ([17]). Dans le cas de mélanges d'ovalbumine et d'acide nucléique ([12]), il se formerait d'une manière réversible des complexes entre ces substances. C'est à la formation de ces complexes qui seraient dues les différences d'aspect entre les diagrammes des branches montante et descendante, différences analogues à celles que l'on vient de décrire pour la protéinase étudiée. De même on observe

des anomalies portant sur la surface des frontières et sur les mobilités. Dans le cas des mélanges sérum-albumine méthyl-orange où il se forme également des complexes, on a observé le dédoublement unilatéral d'une pointe [4,14] comme il se produit pour la protéinase lorsque la force ionique est convenable. d'acides nucléiques; enfin les autres tests de pureté n'ont pas permis de dépister d'impureté protéique dans la préparation de protéinase [3].

En seconde éventualité, on peut discuter la possibilité d'interactions non plus entre les molécules chimiquement complètement étrangères l'une à l'autre

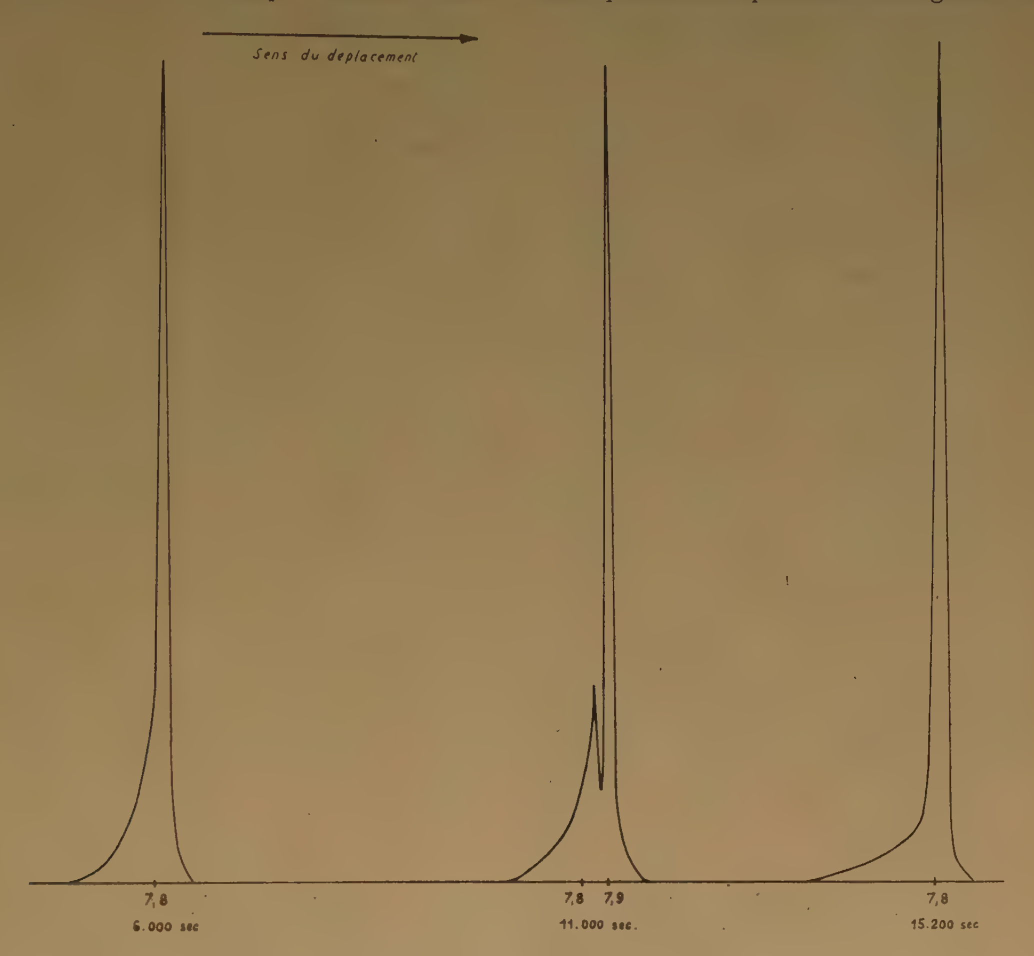


Fig. 3. — Diagramme d'une frontière ascendante montrant l'apparition et la disparition d'un dédoublement (agrandissement des diagrammes 11, 12 et 13 de la planche II).

On est ainsi amené à discuter l'éventualité de l'existence d'une impureté qui accompagnant la protéinase s'associerait réversiblement avec elle pour former un ou plusieurs complexes; cependant cette hypothèse ne peut être retenue. Tout d'abord, les associations connues entre protéines et d'autres substances ne se constituent en général que dans les limites assez étroites de pH et de force ionique [2, 13, 15]. Il est peu-vraisemblable que ce phénomène puisse se manifester tout au long d'une zone de pH aussi étendue que celle qui a été explorée pour la protéinase (pH 3 à pH 12). Par ailleurs l'étude du spectre d'absorption de la protéinase purifiée dans l'ultraviolet permet d'éliminer la possiblité de la présence mais entre des molécules légèrement dissemblables, par exemple entre des molécules de protéinase active et des molécules de protéinase dénaturée, ou encore entre des molécules de protéinase active et ses produits d'autodigestion si une telle autodigestion est susceptible de se produire. La comparaison entre le comportement électrophorétique de la protéinase active et celui de la protéinase partiellement ou totalement inactivée ne permet de constater aucune différence; de même on n'a pas pû mettre en évidence l'influence envisagée d'une autodigestion éventuelle : le comportement d'une solution de protéinase à 1 % maintenue dans les meilleures conditions d'activité pendant 5 jours à 37° C

avec élimination permanente des produits d'hydrolyse par dialyse (*) est absolument identique à celui de la même solution n'ayant pas subi cette incubation.

Il convient également d'éliminer l'hypothèse de formation de complexes protéinase-calcium différant par leur teneur en calcium et par conséquent par leur charge nette, car le comportement dans le champ électrique conserve les mêmes caractères en l'absence ou en présence de calcium.

Finalement, l'hypothèse de l'association moléculaire semble la seule acceptable : les molécules entrant en jeu seraient toutes identiques entre elles sous leur forme dépolymérisée, l'hétérogénéité constatée traduirait simplement l'apparition dans les solutions de complexes formés par l'association de deux ou de plusieurs de ces molécules et ne différant entre eux que par des degrés divers d'association. Il est nécessaire de compléter cette hypothèse pour pouvoir interpréter tous les phénomènes observés; ainsi il faut admettre que :

1° L'association des molécules est un phénomène réversible et que les vitesses qui régissent les réactions d'association et de dissociation sont grandes par rapport aux vitesses de déplacement des molécules sous l'influence du champ électrique.

2° La charge nette croît avec le degré d'association.

3° Les constantes d'équilibre dépendent de la concentration en protéinase.

4° L'élévation de la concentration en protéinase a pour effet de déplacer l'équilibre en faveur de l'association des molécules.

Interprétation qualitative.

Il est intéressant de chercher à interpréter les phénomènes observés, à l'aide d'un simple raisonnement qualitatif; le raisonnement mathématique est en effet possible comme on le verra plus loin, mais il nécessite l'introduction de conditions supplémentaires.

Etudions tout d'abord ce qui peut se passer au niveau d'une frontière ascendante à la lumière de l'hypothèse de l'association moléculaire précédemment définie.

Si l'on admet qu'au départ, en première approximation, la diffusion est encore nulle, c'est-à-dire que le diagramme de la frontière ascendante a une surface nulle, et se réduit à une ligne, les molécules qui se trouvent sur cette ligne, en migrant sous l'influence du champ électrique, passent d'un milieu ayant une concentration protéique définie dans un milieu de concentration protéique nulle. Au bout d'un temps dt suffisamment court pour qu'il ne se soit pas produit de phénomènes secondaires, il s'établit un gradient de concentration sur cette frontière, dû à la sélection des espèces moléculaires suivant leur mobilité, les plus avancées étant les plus polymérisées. D'après les relations 3 et 4 de l'hypothèse il s'ensuit que ces variations de concentration totale entraînent des variations dans les concentrations partielles respectives des divers composants, puisque l'équilibre défini par la relation 1 tend à se rétablir. En particulier au bout du temps dt, les molécules les plus rapides ont avancé d'une distance dx dans la solution tampon; ces molécules qui constituent alors le front antérieur ne se trouvant plus entourées que de molécules de même type se dépolymérisent pour former des molécules plus lentes et reconstituer l'équilibre. Il en résulte que la diffusion qui se superpose à ces phénomènes est contrariée au niveau de la frontière antérieure par cet état permanent de déséquilibre, si bien que le gradient d'indice ne se distribuera pas suivant une courbe de Gauss, mais suivant une courbe dissymétrique présentant un bord plus étalé du côté de la solution protéique

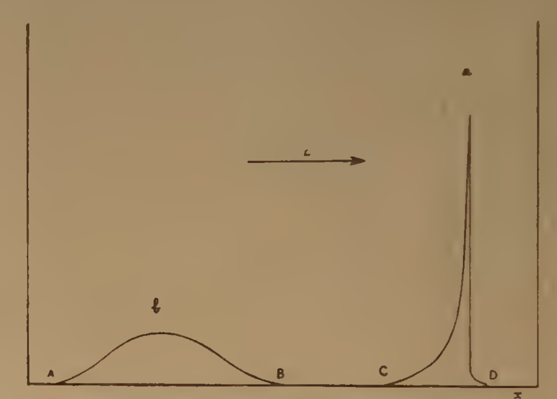


Fig. 4. — Schéma d'un diagramme d'électrophorèse dans le cas d'associations moléculaires réversibles.

a) frontière ascendante;
b) frontière descendante;
c) sens du déplacement électrophorétique.

(fig. 4); c'est effectivement ce que l'expérience permet d'observer.

Quant aux différences d'aspect entre les frontières ascendantes et descendantes, il est facile d'en rendre compte en remarquant qu'il existe une différence essentielle entre elles. Examinons ce qui se passe au niveau de la descendante en supposant que la diffusion soit négligeable. Lorsqu'on avance de la corne postérieure B vers la corne antérieure A (fig. 4), la concentration protéique croît; parallèlement à cette variation de concentration la polymérisation s'accentue, il en résulte que si l'on considère

(*) L'utilisation de tampons borate qui sont pourvus d'un pouvoir bactériostatique très net, permet d'éviter le pullulement microbien aussi longtemps que l'on désire.

la composition en protéine dans une tranche du tube à électrophorèse correspondant à chaque valeur x de la longueur de ce tube, on se trouve en présence d'un mélange de composition variable de molécules ayant des degrés d'association différents. On peut donc définir pour chaque valeur x une « mobilité moyenne », et cette mobi lité croît lorsque x croît, il en résulte que le champ électrique a pour effet de provoquer un étalement de la frontière descendante, auquel se surajoute naturellement l'étalement dû à la diffusion. Au contraire dans le cas de la frontière ascendante, le sens de la migration est celui des concentrations protéiques décroissantes; les valeurs des « mobilités moyennes » décroissent lorsque x croît, il en résulte que l'étalement de la frontière ascendante dû au champ électrique est nul, et que seul l'étalement dû à la diffusion peut se constater (on a montré précédemment que sur cette frontière, l'augmentation du degré de polymérisation lorsque x augmente a pour effet de « contrarier » la diffusion. En réalité, pour chaque valeur de x sur les frontières il faut également considérer une » diffusion moyenne », et au contraire de la mobilité moyenne, celle-ci diminue lorsque x augmente). Au point de vue pratique, on tire de ces considérations que les mobilités calculées sur les frontières ascendantes par la méthode classique de la médiane ont une signification physique claire : celle d'une mobilité moyenne, tandis que celles calculées à partir des frontières descendantes n'ont aucune signification physique : il est absolument illusoire de chercher à décomposer ces dernières en un petit nombre de courbes de Gauss puisqu'il ne peut y avoir de séparation véritable et qu'en tout point, à tout instant, il existe un mélange des divers types moléculaires en équilibre instable.

Il est remarquable que la constante de l'équilibre final dépende de la concentration globale en protéine comme le montrent d'une part le fait que les solutions suffisamment diluées paraissent homogènes et que le degré d'hétérogénéité s'accentue lorsque la concentration croît, et d'autre part le fait que les mobilités moyennes sont d'autant plus élevées que la concentration en protéinase est elle-même plus élevée. Il semble que dans les solutions diluées seule la forme dépolymérisée existe et que des formes de plus en plus polymérisées apparaissent quand les solutions sont plus concentrées.

Le pH intervient également sur l'équilibre, en particulier sur les vitesses de polymérisation et de dépolymérisation. En effet il est clair que si la vitesse de réalisation de l'équilibre est très faible par rapport à la vitesse de sélection des molécules, on se rapproche du cas limite d'une réaction irréversible et on observerait une séparation des molécules comme dans le cas d'un mélange. Pour des vitesses moyennes, on peut prévoir que sur les deux frontières les constituants tendraient à se séparer, sans cependant que cette séparation soit réellement réalisable aussi longue que soit la durée de l'électrophorèse. A ce propos, il semble que le phénomène du dédoublement unilatéral et transitoire de la pointe de la montante observé lorsque le champ électrique est suffisamment faible, ne puisse être attribué à un début de séparation de deux constituants, mais traduise simplement la complexité des phénomènes de diffusion comme Briggs et Colvin l'ont montré dans le cas des mélanges sérum-albumine, méthyl-orange ([4]). Enfin si les vitesses d'association et de dissociation des molécules sont très grandes, l'équilibre se rétablissant à chaque instant, la courbe de répartition du gradient d'indice reste une courbe de Gauss comme dans le cas d'un constituant unique. C'est précisément le cas que l'on observe à pH 8,55, les vitesses de formation et de dissociation des complexes sont maximum à ce pH, elles deviennent plus faible lorsqu'on s'écarte de cette valeur.

Le pH intervient également sur la mobilité électrophorétique : on a vu que celle-ci passe par un minimum à pH 8,55. Il n'existe aucune difficulté à interpréter ce phénomène puisque il ne s'agit que de mobilités moyennes, il traduit simplement une modification du pourcentage respectif des diverses formes en équilibre, la dépolymérisation étant favorisée.

L'interprétation de l'influence de l'ion calcium est plus délicate et peut-être plusieurs phénomènes jouent-ils simultanément. On a vu (fig. 2) que le calcium provoquait l'augmentation de l'écart entre les mobilités calculées sur les deux frontières et augmentait la dissymétrie du diagramme (planche I, diagrammes 4, 5, 6 et 7). Pour les mêmes raisons que précédemment on conclut, que le calcium intervient sur l'équilibre des diverses formes moléculaires en présence, mais cette fois en faveur de la polymérisation. S'il en est bien ainsi, le pH, l'ion calcium et la concentration en protéine interviendraient sur l'équilibre : les molécules tendraient d'autant moins à s'associer que la protéinase serait en solution plus diluée, le pH voisin de 8,6 et la concentration en calcium plus faible.

Cette interprétation de l'influence du calcium demande cependant à être complétée car on sait que cet ion diminue la mobilité électrophorétique (fig. 2) alors que l'on devrait s'attendre au contraire à une augmentation de cette valeur puisqu'il favorise la polymérisation. Puisque la force ionique a été maintenue constante dans les expériences, la diminution de la charge nette ne peut être attribuée qu'à une action spécifique, à une fixation du calcium par la micelle. Il est possible que la diminution de la charge nette ne représente pas seulement la perte de charges négatives dues à la fixation des ions calcium positifs, mais en plus des remaniements de la structure

physique des molécules ou des modifications de leur hydratation.

Calcul de coefficients de diffusion moyens et de mobilités moyennes.

L'analyse de ces phénomènes complexes est, dans une certaine mesure, accessible à la théorie. Tout récemment, STEINER [16] a essayé de prévoir par le calcul, en dehors de toute application expérimentale, le comportement électrophorétique d'un système théorique de macromolécules formant des associations réversibles. Les propriétés qu'il attribue *a priori* à ce système sont exactement celles que nous avons reconnues aux solutions de protéinase, aussi le calcul de Steiner est-il directement applicable à nos résultats expérimentaux.

D'après cette théorie, si l'on considère les seconds moments des courbes des gradients d'indice sur les frontières des diagrammes d'électrophorèse, on doit vérifier l'équation :

$$m_2 = m_{2,e} + m_{2,d} \qquad \text{(A)}$$

dans laquelle le second moment global m_2 est la somme de deux seconds moments partiels, $m_{2,d}$ dépendant du phénomène de diffusion et $m_{2,e}$ dépendant du déplacement des molécules sous l'influence du champ électrique. Comme l'étalement de la frontière ascendante dû au champ électrique est nul, $m_{2,e}$ est également nul sur cette frontière alors qu'il conserve une valeur définie sur la descendante. Il est donc facile en principe de calculer $m_{2,e}$ par simple différence à partir de l'équation (A), puisque les seconds moments peuvent être calculés par une méthode graphique à partir du diagramme d'électrophorèse, que celui de la frontière ascendante est égal à $m_{2,d}$ et celui de la frontière descendante à $m_{2,d} + m_{2,e}$.

L'intérêt de ces résultats, c'est que la comparaison des $m_{2,e}$ obtenus pour des concentrations initiales en protéine variables, permet de distinguer les systèmes polydispersés ordinaires des systèmes polydispersés par association *réversible* de molécules. En effet dans le premier cas, $m_{2,e}$ est indépendant de la concentration, alors que dans le second au contraire il croît avec la concentration.

Pour que l'on puisse appliquer des conclusions aux données expérimentales il est indispensable de vérifier si la précision des mesures est suffisante pour que les variations éventuelles des $m_{2,e}$ soient significatives. Il semble qu'il en est bien ainsi, car la progression des $m_{2,e}$ est géométrique lorsque la progression de la concentration en protéine est arithmétique (fig. 5), alors que $m_{2,d}$ dans les mêmes conditions reste sensiblement constant (tableau 1). L'équation A est donc qualitativement vérifiée et par voie réciproque les hypothèses de départ de la théorie définissant les caractères de l'association réversible des molécules sont vérifiées.

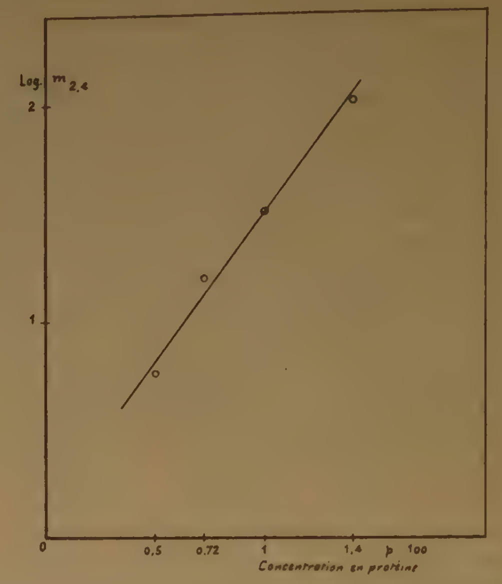


Fig. 5. — Variation de $m_{2,e}$ en fonction de la concentration pondérale en protéinase, en coordonnées semilogarithmiques.

TABLEAU I

Variation des seconds moments en fonction de la concentration ou protéinase.

C	m_2 montante	m_2 descendante	$m_{2,e}$
0,5	1,5	5,3	3,8
0,72	1,5	17,4	15,9
1,0	1,6	39,8	38,2
1,4	0,85	111,4	110,55
pH 7,0		$Ca^{++} = 0$	

La méthode de STEINER a en outre l'avantage de définir des « coefficients de diffusion moyens » et des « mobilités moyennes ». Ces grandeurs sont calculables à partir des diagrammes d'électrophorèse, mais il faut remarquer que pour mener à bien son calcul, STEINER est obligé de faire une convention au sujet de la diffusion : on admet que le coefficient de diffusion pour chaque espèce moléculaire est indépendant de la concentration globale en protéine. Il est raisonnable de penser qu'il en est ainsi dans les conditions de nos expériences où la concentration protéique n'est jamais très élevée, mais cela est sans doute approximatif. D'autre part, on a admis

que les vitesses régissant les équilibres sont suffisamment grandes pour que, sur la frontière ascendante, $m_{2,e}$ soit rigoureusement nul; en réalité si cette condition semble bien réalisée au voisinage de pH 8,6, il n'en est peut-être plus absolument ainsi lorsqu'on s'écarte de cette valeur.

On a calculé (11) les valeurs de ces coefficients à pH 7,0 en l'absence de calcium, pour des concentrations en protéine variables. La figure 6 résume l'en-

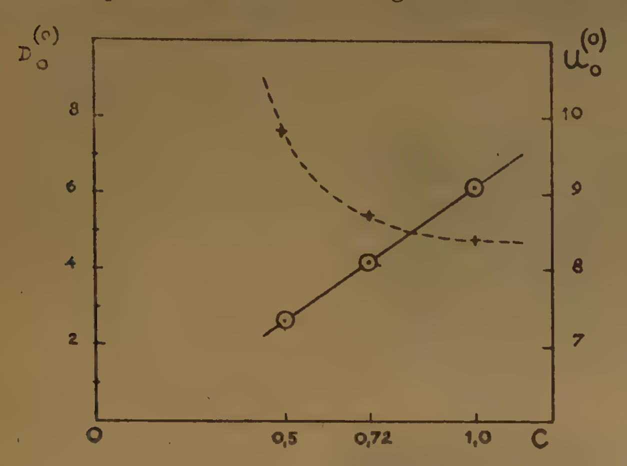


Fig. 6. — Variations du coefficient de diffusion moyen et de la mobilité moyenne en fonction de la concentration en protéinase.

C = concentration de la protéinase (en tant pour cent)
$D_0^{(0)}$ = coefficient de diffusion moyen en cm².sec.$^{-1}$10⁷ (pointillés).
$U_0^{(0)}$ = mobilité moyenne en cm².volt^{-1}.sec.$^{-1}$.10⁵ (trait plein).

semble des résultats et met clairement en évidence que la charge nette des molécules croît lorsque le degré de polymérisation augmente. En effet, le coefficient de diffusion moyen décroît lorsque la concentration augmente, on est donc en droit de penser que la polymérisation augmente avec la concention. Comme la mobilité augmente avec celle-ci, on peut conclure que la charge nette croît avec le degré de polymérisation.

Cette méthode de la comparaison de seconds moments permet également de préciser l'influence du calcium, en effet l'augmentation du taux de cet ion entraîne une augmentation de $m_{2,e}$. Le calcium agit donc bien de la même manière que l'augmentation de la concentration en protéine; il favorise l'association des molécules.

CONCLUSION

L'électrophorèse d'une préparation purifiée de la protéinase secrétée par une variété de la bactérie « Sarcina flava » (Coccus P, Beumer) ne décèle pas d'impureté protéique. Elle permet de préciser certains caractères physico-chimiques de la protéinase en solution :

Les molécules de protéinase tendent à s'associer en complexes, ce phénomène est réversible et les vitesses qui régissent les réactions d'association et de dissociation des complexes sont grandes par rapport aux vitesses de déplacement des molécules sous l'influence du champ électrique.

La charge nette croît avec le degré de l'association.

Les constantes d'équilibre dépendent de la concentration en protéinase, l'élévation de celle-ci a pour effet de déplacer l'équilibre en faveur de la polymérisation.

Le pH intervient sur les vitesses de réalisation de l'équilibre, elles sont maximum au voisinage de pH 8,6. Le pH intervient également sur le degré d'association, celui-ci est minimum à pH 8,6.

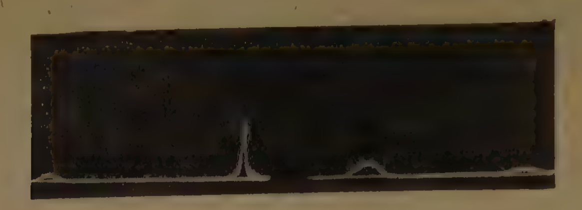
L'ion calcium se fixe sur les molécules de protéinase dont il diminue la charge nette; il intervient d'autre part sur l'équilibre des diverses espèces moléculaires en présence en favorisant l'association.

PLANCHES (pp. 214 à 216).

Le sens du déplacement est de la gauche vers la droite pour les frontières montantes, et de la droite vers la gauche pour les frontières descendantes.

PLANCHE I

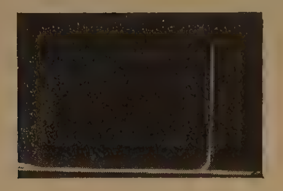
Électrophorèse à force ionique faible : 0,01 (concentration en protéinase : 1 %)



Diag. 1 : Tampon borate de pH 11,7 — ne contenant pas de calcium.
Photographie à la 7 000e seconde.



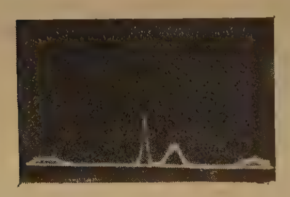
Diag. 2 : Tampon véronal-acide chlorhydrique de pH 6,2 ne contenant pas de calcium.
Photographie à la 5 000e seconde.



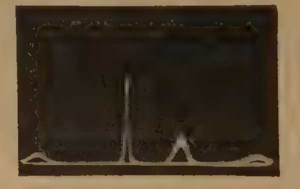


Diag. 3 : Tampon véronal acide chlorhydrique pH 6,2, mais présence de calcium M/100.
Photographie à la 10 000e seconde.

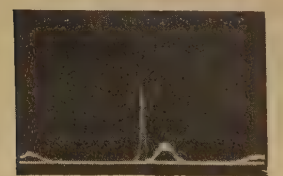
Influence du calcium à pH 8,6
(tampon véronal de force ionique 0,15 — concentration en protéinase : 1 %)



Diag. 4 : Sans calcium
photographie à la 10 000e sec.



Diag. 5 : Calcium M/100.
Photographie à la 10 800e sec.



Diag. 6 : Calcium M/50.
Photographie à la 11 800esec.



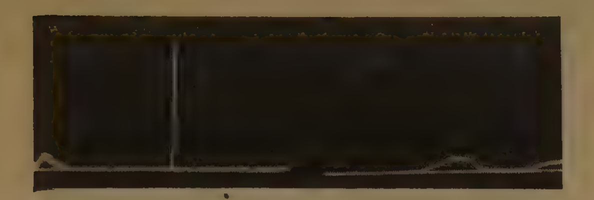
Diag. 7 : Calcium M/25.
Photographie à la 16 000e sec.

PLANCHE II

Influence du calcium à pH 7 (tampon véronal de force ionique : 0,15 — concentration en protéine : 1 %)



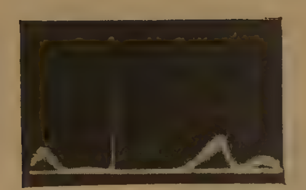
Diag. 8 : Sans calcium. — Photographie à la 12 000e sec.



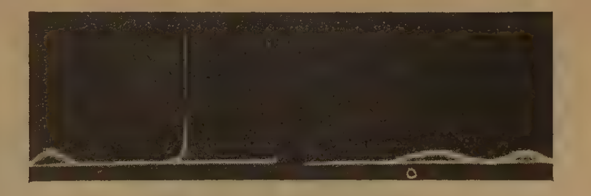
Diag. 9 : Calcium M/100. — Photographie à la 12 000e sec.



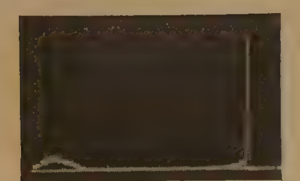
Diag. 10 : Calcium M/50. — Photographie à la 18 000 sec.



Diag. 11.



Diag. 12.



Diag. 13.

Diag. 11, 12 et 13. — Calcium M/25. — Photographié respectivement à la 6 000e sec., 11 000e sec. et 15 200e sec. (apparition transitoire d'un dédoublement de la frontière ascendante)

PLANCHE III

Influence de la concentration en protéinase (tampon véronal de force ionique : 0,15 — pH : 7,0 — sans calcium).



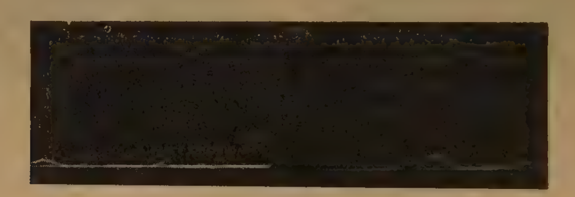
Diag. 14 : Concentration en protéinase : 1,4 % photographie à la 6 000ᵉ sec.



Diag. 15.

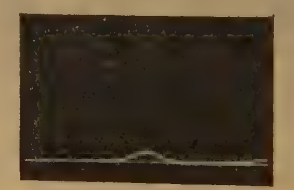


Diag. 15 et *diag.* 16 : Même concentration, mais photographié respectivement à la 12 000ᵉ et la 15 050ᵉ seconde : constater l'étalement et la dissymétrie de plus en plus accentués de la frontière descendante).

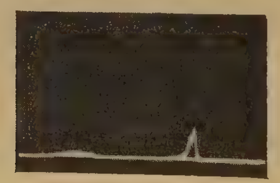


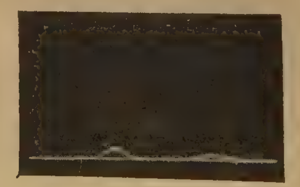
Diag. 17 : Concentration en protéinase : 1 %. Photographié à la 12 000ᵉ seconde.





Diag. 18 : Concentration en protéinase : 0,72 %. Photographié à la 12 000ᵉ seconde.





Diag. 19 : Concentration en protéinase : 0,5 %. Photographie à la 12 000ᵉ seconde.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Beumer. — *Acta biol. Belg.*, 1941, **2**, 273 et 276.
(2) E. J. Cohn. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 459.
(3) L. Colobert. — *Thèse sciences*, Faculté Sciences, Paris, 1955.
(4) J. R. Colvin et D. R. Briggs. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 717.
(5) L. Gorini. — *Bioch. Biophy. Acta*, 1950, **6**, 237.
(6) L. Gorini. — *Bioch. Biophy. Acta*, 1951, **7**, 318.
(7) L. Gorini et C. Fromageot. — *C.R. Acad. Sciences*, 1949, **229**, 559.
(8) L. Gorini et C. Fromageot. — *Bioch. Biophy. Acta*, 1950, **5**, 525.
(9) L. Gorini et J. Lanzavecchia. — *Bioch. Biophy. Acta*, 1954, **14**, 407.
(10) L. Gorini et J. Lanzavecchia. — *Bioch. Biophy. Acta*, 1954, **15**, 399.
(11) M. Lautout et S. De Mende. — *C.R. Séances Acad. Sciences*, 1955, **240**, 1282.
(12) J. G. Longsworth et D. A. Mac Innes. — *J. Gener. Phys.*, 1942, **25**, 507.
(13) J. H. Northrop M. Kunitz et R. Herriott. — *Crystalline enzymes*, N.-Y., 1948,
(14) R. F. Smith et D. R. Briggs. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1950, **54**, 33.
(15) R. F. Steiner. — *Arch. Bioch. Bioph.* (U.S.A.). 1954, **49**, 71.
(16) R. F. Steiner. — *Arch. Bioch. Bioph.* (U.S.A.), 1954, **49**, 400.
17) J. Tonnelat. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36**, 43.

N° 25. — RECHERCHES SUR LA RÉPARTITION DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LES MOLÉCULES

I. — Effet de la liaison chimique,

par Mmes Monique ROUX, Sylvette BESNAINOU et Raymond DAUDEL.

[*Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité*].

(*Manuscrit reçu le* 19.10.1955.)

SOMMAIRE

Habituellement à l'idée de liaison s'associe celle de col de densité. On a trouvé un cas où la liaison chimique se traduit par l'apparition d'un mont de densité.

On explique ces faits en introduisant une fonction caractéristique de l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique des atomes qui la constituent.

I. — Col et mont de densité associés à la liaison chimique.

La courbe représentative de la variation de la densité électronique (obtenue théoriquement ou expérimentalement) le long de la ligne qui joint deux noyaux identiques d'une molécule présente *habituellement* un minimum situé vers le milieu du segment. Quand, à partir de ce point, on s'écarte perpendiculairement à la dite ligne des noyaux, on observe souvent une baisse de la densité électronique. On est donc autorisé à dire que la *liaison chimique correspond à un col de densité électronique*.

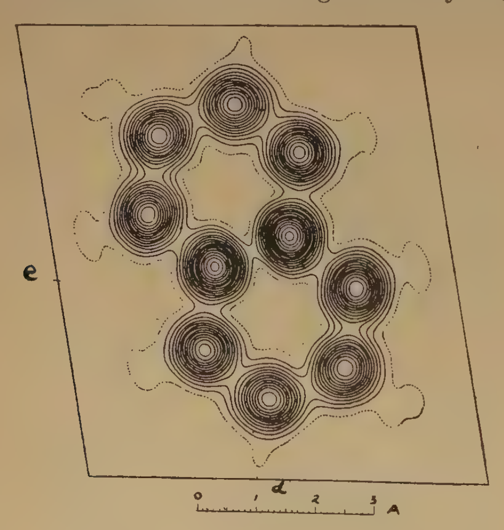


Fig. 1.

C'est, par exemple, le cas de la molécule de naphtalène comme le montre la figure 1 obtenue à partir de l'étude de la diffraction des rayons X sur un cristal de naphtalène [1] et qui représente, dans le plan de cette molécule, les lignes d'isodensité électronique.

Il y a cependant lieu de noter que ces résultats expérimentaux ne décrivent pas exactement la densité dans une molécule en particulier. Ils constituent la moyenne des densités relatives à un grand nombre de molécules *en mouvement* en raison de l'agitation thermique existant au sein du cristal. Higgs [2] a montré qu'en raison de cette agitation il existe une différence très notable entre la densité existant dans une molécule donnée et le résultat statistique obtenu par diffraction des rayons X.

Heureusement cette agitation thermique ne semble pas altérer par trop la forme de la variation de la densité électronique au voisinage des cols de densité.

Si, par exemple, on calcule théoriquement avec des méthodes simples la densité électronique le long de la ligne des noyaux de la liaison centrale du naphtalène on trouve un accord qualitatif entre la forme de la variation de cette densité théorique et celle déduite de l'expérience. Ce résultat apparaît sur la figure 2 où la courbe 3 résulte des expériences de Abrahams, Robertson et White et les courbes 1 et 2 proviennent de calculs théoriques. Ceux-ci ont été réalisés très simplement en ne tenant compte que des deux atomes centraux du naphtalène placés à une distance de 1,41 Å.

Puisqu'il s'agit d'évaluer la densité dans le plan des noyaux de la molécule il n'est pas utile de prendre en considération les orbitales π.

Si l'on néglige les petits défauts d'orthogonalité qui apparaissent entre les orbitales atomiques, la densité ρ en un point de ce plan peut donc se noter :

$$\rho = 2(1s_a)^2 + 2(1s_b)^2 + 2(t_a + t_b)^2 + (t'_a)^2 + (t''_a)^2 + (t'_b)^2 + (t''_b)^2$$

où $1s_a$ et $1s_b$ représentent respectivement les orbi-

tales K des deux atomes de carbone a et b, t_a et t_b les hybrides trigonales associées à a et à b pour représenter la liaison et t'_a, t''_a, t'_b, t''_b les quatre autres

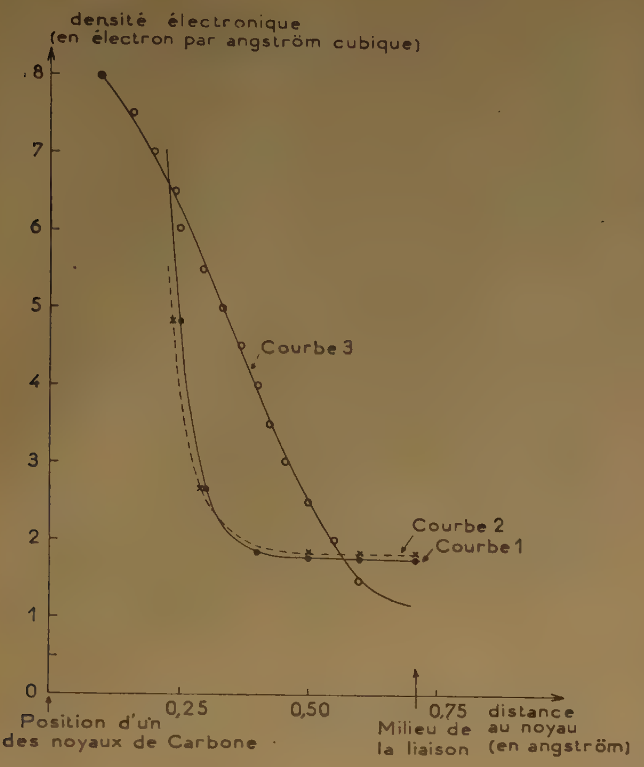


Fig. 2.

hybrides trigonales associables à ces mêmes atomes.

C'est à partir de cette formule que l'on a construit la courbe 1 en utilisant pour le carbone les orbitales atomiques de DUNCANSON et COULSON [3]. La courbe 2 tient compte des défauts d'orthogonalité considérés et montre qu'ils sont négligeables.

Ainsi, dans le cas du naphtalène théorie et expérience s'accordent pour laisser penser qu'à la liaison chimique s'associe un col de densité.

Mais nous avons eu la surprise de trouver *un cas où* il n'en est pas ainsi : celui de la molécule Li_2.

Pour représenter cette molécule nous avons utilisé une fonction due à COULSON et DUNCANSON [4] et qui peut s'écrire :

$$\Psi(1, 2, \ldots, 6) = \text{dét. } 1s'_{a\alpha}(1)\,.\,1s'_{a\beta}(2)1s'_{b\alpha}(3)\,.\,1s'_{b\beta}(4)\,.\,2\sigma_\alpha(5)\,.\,2\sigma_\beta(6),$$

avec :

$$1s'_a = \sqrt{\frac{c'^3}{\pi}}\, e^{-c'r_a}$$

$$1s'_b = \sqrt{\frac{c'^3}{\pi}}\, e^{-c'r_b}$$

$$2\sigma = N_\sigma[2s'_a + 2s'_b],$$

$$2s'_a = N[r_a - \alpha']e^{-d'r_a} \quad 2s'_b = [Nr_b - \alpha']e^{-d'r_b}$$

N et N_σ étant des constantes de normalisation et les paramètres c', d', et α' valant :

$$c' = 2{,}7, \qquad d' = 0{,}81, \qquad \alpha' = 1{,}008.$$

En négligeant les faibles intégrales de recouvrement existant entre les fonctions $1s_a$ et $1s_b$ de ce déterminant, on obtient pour la densité ρ au point M

$$\rho(M) = 2[1s'_a(M)]^2 + 2[1s'_b(M)]^2 + 2\sigma^2.$$

La figure 3 représente la variation de la densité électronique ρ calculée à partir de cette formule.

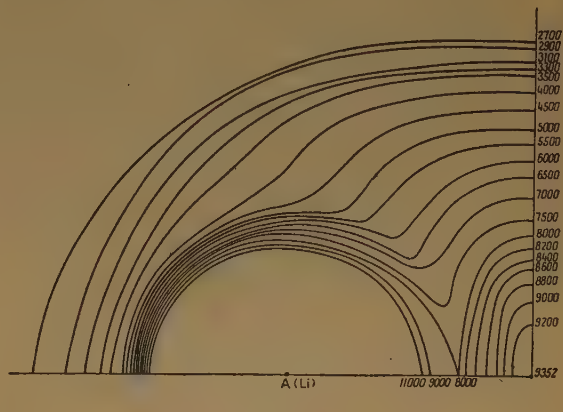


Fig. 3.

Elle se rapporte à un seul quart de plan limité d'une part par la ligne des noyaux et d'autre part par une médiatrice de cette ligne. Différentes courbes réunissent les points d'égale densité électronique. (Les valeurs de ces densités sont données en millionièmes d'unité atomique.)

On voit qu'ici à l'idée de liaison chimique s'associe non pas un col mais un mont de densité.

Si l'on se souvient que la liaison Li_2 est remarquablement faible surtout quand elle est comparée à la liaison centrale du naphtalène on se trouve dans la situation paradoxale suivante : au milieu de la ligne des noyaux d'une *liaison faible* on peut rencontrer un *maximum* relatif de densité alors qu'au même point d'une *liaison forte* on rencontre habituellement un *minimum* de densité.

Ces faits semblent contraires à l'idée intuitive d'après laquelle l'effet de la liaison chimique doit correspondre à un apport d'électrons entre les deux atomes constitutifs de la liaison.

II. — Introduction d'une fonction représentative de l'effet de la liaison chimique.

Considérons la fonction :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M)$$

où $\rho(M)$ représente la densité en un certain point M

d'une molécule et $\rho^f(M)$ la densité qui existerait en ce point si les densités des atomes constituant la molécule s'ajoutaient sans se perturber.

Cette fonction est positive dans toute région où le phénomène de liaison chimique apporte des électrons et négative aux points où la liaison provoque un appauvrissement en électrons. Elle caractérise donc bien l'effet absolu de la liaison chimique. Si l'on veut mesurer l'effet relatif de ce phénomène on peut considérer la fonction :

$$\delta_r(M) = \frac{\rho(M) - \rho^f(M)}{\rho(M)}.$$

Nous avons étudié ces fonctions δ et δ_r dans le cas des molécules de lithium et de naphtalène.

La construction de la fonction ρ^f ne présente aucune difficulté. A titre d'exemple montrons comment s'écrit cette fonction dans le cas de Li^2.

La fonction d'onde associée à un atome libre de lithium peut, d'après DUNCANSON et COULSON ([5]), être formée sur les orbitales :

$$1s = \sqrt{\frac{c^3}{\pi}}\, e^{-cr} \qquad \text{et} \qquad 2s = N(r - \alpha)e^{-dr}$$

avec :

$$c = 2{,}694 \qquad d = 0{,}767 \qquad \alpha = 0{,}867$$

N étant un coefficient de normalisation. La densité ρ^f (M) s'écrit alors :

$$\rho^f(M) = 2[1s_a(M)]^2 + 2[1s_b(M)]^2 + [2s_a(M)]^2 + [2s_b(M)]^2$$

les indices a et b caractérisant respectivement les orbitales associées au premier ou au second atome.

La figure 4 rassemble les résultats obtenus en

Fig. 4.

calculant la fonction $\delta_r(M)$ dans le cas de la molécule de lithium.

Elle se rapporte à un seul quart de plan limité d'une part par la ligne des noyaux, et d'autre part, par une médiatrice de cette ligne. La symétrie de la molécule dispense, en effet, d'une représentation plus étendue. Différentes courbes réunissent les points où δ_r (M) présente la même valeur. $\delta_r(M)$ est positif dans la région centrale de la molécule et négatif aux extrémités. Le maximum a lieu sur la médiatrice de la ligne des noyaux à environ une unité atomique de celle-ci. On voit ainsi clairement comment la liaison chimique provoque un appel d'électrons entre les deux noyaux au détriment des extrémités de la molécule.

Dans une sphère de rayon R = 1,3 unité atomique centrée sur un des noyaux de lithium, $\delta_r(M)$ reste en valeur absolue inférieur à 6 %. Ces sphères correspondent sensiblement aux loges de cœur rencontrées dans une étude antérieure ([6]).

Mais pour expliquer l'apparent paradoxe que nous avons rencontré il nous suffira de considérer les fonctions $\delta(M)$.

Les courbes 1 et 2 de la figure 5 montrent comment varie cette fonction le long de la ligne des noyaux

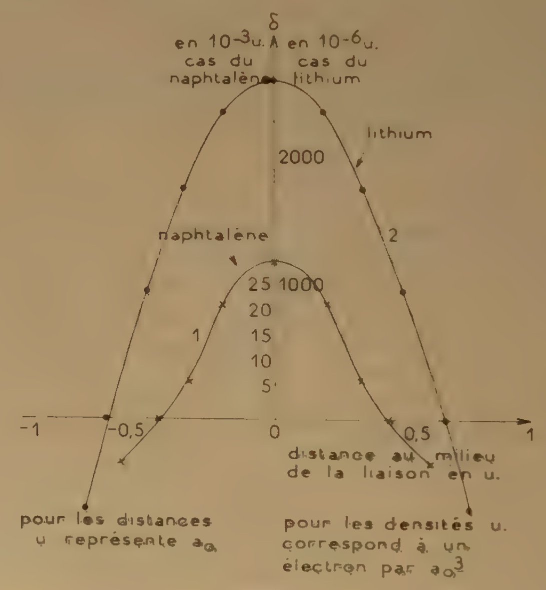


Fig. 5.

dans les cas respectifs de la liaison centrale du naphtalène et de celle du lithium.

On voit que dans ces deux cas la fonction δ présente la même allure et qu'en particulier elle est maximum au milieu de la liaison. Celle-ci se traduit donc bien toujours par un apport maximum d'électron en ce point.

Mais ce maximum peut se retrouver ou non sur

la densité ρ que l'on peut écrire :

$$\rho(M) = \rho^f(M) + \delta(M)$$

selon la forme de ρ^f.

Si la liaison est faible comme dans le cas du lithium la fonction $\rho^f(M)$ présente au milieu de la liaison un large palier, car elle résulte en cet endroit de la superposition de densités atomiques lentement variables en raison de l'éloignement des atomes (courbe 1 de la figure 6). L'addition de la fonction $\delta(M)$ fait apparaître un maximum (courbe 2 de la figure 6).

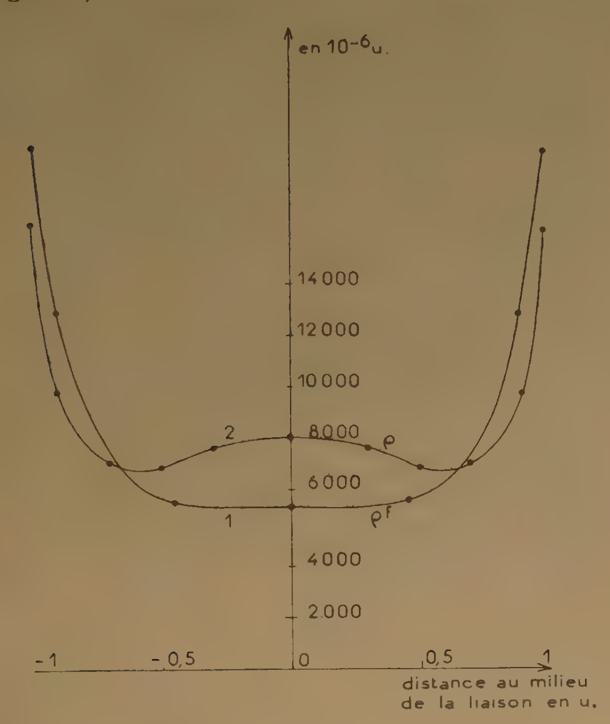


Fig. 6.

Si la liaison est forte comme dans le cas du naphtalène (fig. 7) la courbe ρ^f présente en son milieu une forte courbure et l'addition de la fonction δ vient diminuer cette courbure, mais ne suffit plus à faire apparaître un maximum pour la densité moléculaire $\rho(M)$.

Nous avons vérifié que si l'on calcule la densité électronique chez une molécule de lithium supposée plus courte que la molécule réelle (ce qui revient à renforcer la liaison) on observe une atténuation très nette du mont de densité correspondant à la liaison chimique.

Il y a cependant lieu de noter que le résultat concernant l'existence d'un mont de densité au milieu de la liaison Li^2 reste purement théorique (*) et puisqu'il résulte seulement d'un calcul approché

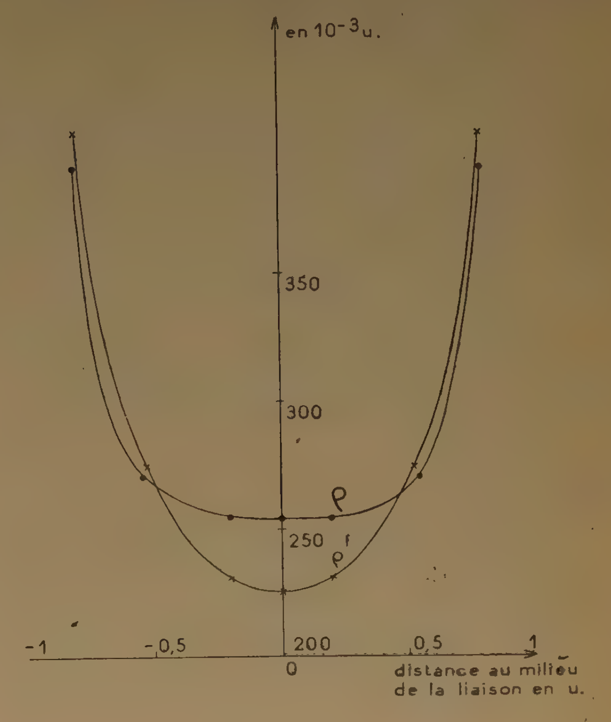


Fig. 7.

(comme c'est le cas de presque tous les calculs de chimie quantique) il serait très utile de le soumettre au contrôle de l'expérience. Nous croyons malheureusement que dans le cas présent ce contrôle est techniquement difficile à réaliser.

(*) Il pourrait dépendre de la forme choisie pour la fonction d'onde.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. C. ABRAHAMS, J. M. ROBERTSON et J. G. WHITE. — *Acta Crystallographica*, 1949, **2**, 233.
(2) P. W. HIGGS. — *Acta Crystallographica* 1953, **6**, 232. Voir aussi C. A. COULSON, P. W. HIGGS et N. H. MARCH. — *Nature*, 1951, **168**, 1039.
(3) W. E. DUNCANSON et C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc.* Ed. 1944, A. **62**, 37.
(4) C. A. COULSON et W. E. DUNCANSON. — *Proc. Roy. Soc.* 1943, A **181**, 378.
(5) *Loc. cit.*
(6) H. BRION, R. DAUDEL et S. ODIOT. — *J. de Chimie Phsique*, 1954, 51, 547.

N° 26. — PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DU NITRURE D'ALUMINIUM

par Jean LAGRENAUDIE.

[*E. N. S. Phys., janv. juil.* 1955.]
(Manuscrit reçu le 29.7.1955.*)*

SOMMAIRE

NAl a une énergie d'activation de 3,8 ev environ et ressemble beaucoup à SiC et ZnO; il se place bien dans le prolongement des autres composés V-III connus. On a observé sur lui une fluorescence jaune-verte, par irradiation en ultraviolet.

Introduction.

Le nitrure d'aluminium NAl est, après NB, le membre le plus élevé du groupe des composés semi-conducteurs V-III, proposés pour la première fois par Gans et Seguin (3), et par Welker (4) et qui ressemblent beaucoup aux éléments tétravalents (Si, Ge, Sn gris). Il a été étudié à l'E.N.S. sous forme cristallisée (Nitralundum).

Étude optique et photo électrique.

Les cristaux mis en œuvre, fournis par la société Solumeta (Grenoble), sont de quelques millimètres, très résistants à température ordinaire (plus de 10^9 ω/cm), généralement colorés, soit en bleu, soit en jaune pâle, par des impuretés; cependant certains échantillons sont blancs.

La zone d'absorption fondamentale se trouve ainsi dans l'ultraviolet. On a pu mettre en évidence, sur plusieurs cristaux, les effets de photoconductivité et ceux de photovoltaïcité, mais seulement par éclairement concentré, en lumière blanche, fournie par un arc à charbons. La faible sensibilité de l'effet et la faible énergie émise par l'arc en ultraviolet, au delà de 3 500 Å, rendent difficile une détermination photoélectrique de l'énergie d'activation.

Par observation du spectre d'absorption en ultraviolet, enregistré sur plaque photographique et comparé à un spectre au cuivre, la lumière étant fournie par une lampe à H^2, on a pu placer le seuil d'absorption fondamental vers 3 200 Å. Malgré les incertitudes théoriques subsistant dans l'utilisation des seuils d'absorption dans les solides (défauts de réseau, élargissement thermique, excitons) (2), on a une valeur approximative de l'énergie intrinsèque qui, dans NAl, apparaît voisine de 3, 8 ev, à tempé-

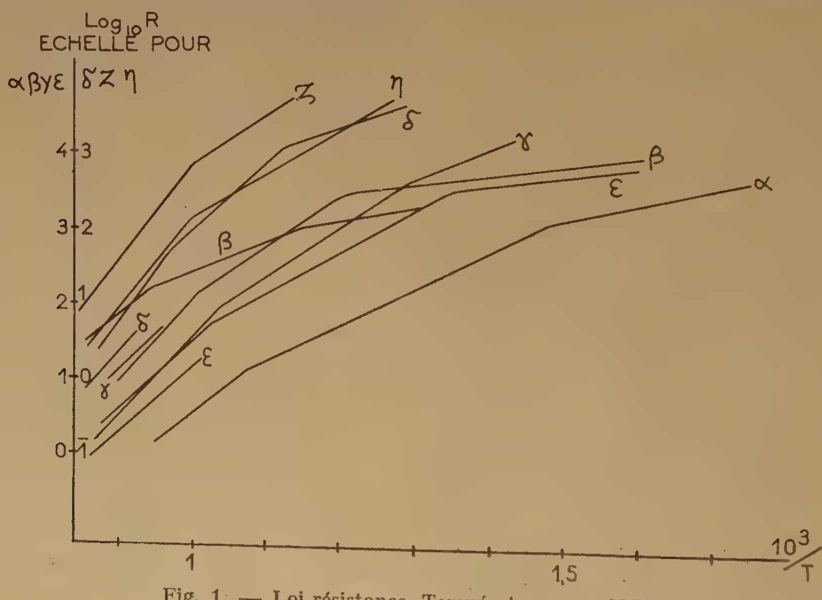


Fig. 1. — Loi résistance. Température pour NAL.

rature ordinaire. NAl est ainsi voisin de SiC et de ZnO, qui ont une énergie intrinsèque un peu moindre de 3,2 environ([18, 19, 21, 22]). Il existe entre ces 3 composés, qui sont hexagonaux avec liaisons tétraédriques (type wurtzite) une grande ressemblance cristallographique ([7, 8, 9]) comme le montre le tableau suivant :

NAl	$a = 3{,}104$ Å	$c = 4{,}965$ Å	2 mol/maille
SiC(III)	3,095	10,10	4 mol/maille
SiC(II)	3,095	15,17	6 mol/maille
ZnO	3,243	5,194	2 mol/maille

La distance de coordinence est très voisine, dans les 3 composés précédents; la ressemblance de NAl composé du groupe V-III avec SiC, pseudo-élément tétravalent, est à rapprocher de celle de PAl avec Si, de AsGa avec Ge et de SbIn avec Sn gris; ces 6 derniers matériaux sont de structure blende, alors que NAl et SiC sont hexagonaux, mais les liaisons sont toutes de même forme (tétracoordinence). Comme dans les paires AsGa-Ge et SbIn-Sn gris, on constate, dans le cas de NAl et SiC, que le composé V-III a une énergie d'activation

TABLEAU I

Energies d'activation déduites des mesures thermiques sur NAl.

Échantillon	α	0,8	1,92	3,2		
—	β	0,64	1,6	3,4		
—	γ		2,6	4,2		
—	δ		1,4	3,6	5,2	(moyenne 4 à T élevé)
—	ε	0,6	2,2	3,8		
—	ζ		2,6		5,2	(moyenne 4 à T élevé)
—	η		2,2		— 5,2	

plus élevée que son homologue du groupe IV, parce que sa structure est nettement plus ionique ([1]). D'autre part, la ressemblance de NAl avec ZnO, composé du groupe VI-II, est à rapprocher de celle de AsGa avec ZnSe, ou de SbIn avec CdTe ([7]).

L'absorption optique a été étudiée aussi dans le spectre visible, entre 0,40 et 0,75 μ, avec cellule réceptrice au Se, et en infrarouge proche, avec appareil Perkin. On trouve une bande d'absorption, très floue, vers 0,60-0,65 μ et il apparaît, sur plusieurs échantillons, une autre bande dans le proche ultraviolet, au delà de 0,40 μ. Cependant les mesures sont peu précises de ce côté où l'énergie fournie par la source (lampe à fil de W) est faible. La présence de deux bandes, une dans le rouge et l'autre dans le violet et l'ultraviolet, explique la coloration bleue ou jaune de la plupart des cristaux, et indique l'existence de niveaux d'impuretés nombreux rassemblés en deux groupes, où les énergies d'activation seraient, en moyenne, de 2 ev et 3,2 ev, respectivement. Ce dernier cas représenterait des impuretés donatrices très profondes (ou acceptrices très élevées), à rapprocher des niveaux activateurs admis dans CdS ou ZnO ([17], [18], [21]).

Dans l'infrarouge, il n'y a d'absorption notable qu'au delà de 2 μ, à la limite de la région étudiée, où apparaît une bande qui, en certains cristaux, se prolonge, faiblement, jusque vers 1,8 μ. Il semble donc exister un troisième groupe de niveaux, dont l'énergie moyenne serait de 0,6 ev environ.

Indices de réfraction.

NAl, comme SiC ou ZnO, est anisotrope uniaxe. Les indices ont été mesurés, par une méthode d'immersion en liquides réfringents, dans la région jaune-rouge du spectre visible. On trouve ainsi :

$$\text{pour NAl} \quad \varepsilon = 2{,}18 \pm 0{,}06 \qquad \omega = 2{,}00$$

à comparer avec :

$$\text{ZnO} \quad \varepsilon = 2{,}029 \qquad \omega = 2{,}013$$
$$\text{SiC} \quad \varepsilon = 2{,}67 \qquad \omega = 2{,}63$$

Comme SiC et ZnO, NAl est uniaxe positif, mais se rapproche beaucoup plus de ZnO que de SiC. En le comparant avec ce dernier, on vérifie, comme dans les paires homologues AsGa-Ge ou SbIn-Sn gris, que les indices sont plus faibles pour le composé V-III que pour l'élément correspondant du groupe IV.

Étude de résistivité à haute température.

La résistance de plusieurs cristaux (quelques 1/10 mm d'épaisseur, et quelques mm² de base), a été mesurée à températures élevées, sans l'emploi de sondes; les mesures ne sont possibles qu'au-dessus de 350° C environ, les échantillons étant trop résistants à température ordinaire. Sur le diagramme usuel $\log_{10} \sigma // = \frac{1}{T}$, on trouve des lignes brisées dénotant plusieurs énergies d'activation d'impuretés, voisines soit de 2,2 ev, soit de 0,6 ev, calculées selon la théorie de Wilson et des énergies plus élevées, dont une voisine de 3,2 ev est encore attribuable à un niveau d'impuretés, et l'autre, voisine de 4,2 ev. à l'excitation intrinsèque. Cependant, le diagramme, sur plusieurs échantillons, semble indiquer, à T élevé, 2 énergies, l'une de 3,2 à 3,8 ev et l'autre de 5,2 ev environ. Cet écart peut être attribué à des erreurs d'expérience, notamment dans la mesure de température, d'autant plus qu'on ne décrit qu'une faible portion du domaine intrinsèque. Deux des 3 courbes donnant un niveau à 5,2 ev restent, dans toute la zone des températures élevées, voisines d'une seule droite correspondant à 4 ev seulement, et la 3e résulte de mesures peu précises à T élevé. On peut ainsi admettre comme probable une énergie intrinsèque thermique de 4 à 4,2 ev, à comparer avec l'énergie optique (3,8 ev); mais cette dernière a été mesurée à température ambiante, alors que les

mesures thermiques donnent la valeur au 0 absolu, si on admet la loi

$$E = E_0 + aT \ (a < 0).$$

On ne peut cependant, encore écarter l'hypothèse d'une énergie voisine de 5 ev, observable seulement dans les mesures thermiques, et supérieure à la largeur de la bande interdite; cette anomalie serait analogue à celle, bien connue, de PbS, où l'énergie intrinsèque vraie est de 0,3 ev environ, alors que les mesures thermiques indiquent 1 ev environ : l'explication en est dans la forme anormale des courbes donnant la densité de niveaux quantiques en fonction de l'énergie (6). On a rencontré aussi des difficultés dans l'utilisation du diagramme $\sigma = f(T)$, notamment pour SbIn, où les 2 porteurs ont des masses effectives et des mobilités très différentes.

Connaissant, en tenant compte des dimensions, la résistivité des échantillons étudiés pour T = 1 000° K, (domaine intrinsèque), on peut calculer, en ordre de grandeur, la somme des mobilités $\mu_n + \mu_p$, selon la formule :

$$\sigma = (\mu_n + \mu_p)e.2(2\pi\sqrt{m_e m_t}\,KT/h^2)^{3/2}\ \exp(-E/2KT)$$

avec

$$\sigma \sim 10^{-8} \quad T = 1000$$

Admettant $E \sim 4$ ev et $m_e \sim m_t \sim m$, on trouve :

$$\mu_n + \mu_p \sim 4 \text{ à } 1000^\circ\ K,$$

et

$$\mu_n + \mu_p \sim 25 \text{ à } 300^\circ\ K,$$

si les mobilités suivent la loi en $T^{-3/2}$. Il ne s'agit que d'ordre de grandeur très grossier, mais il est normal de trouver des mobilités bien plus faibles dans NAl que dans les autres composés V-III. Des mesures directes par effet Hall, quoique fort difficiles en raison de la haute résistivité, restent nécessaires.

Comparaison avec les autres composés V-III.

Pour la série des cristaux covalents Diamant, SiC, Si, Ge et Sn gris, Moss avait établi (22) une loi empirique entre l'énergie d'activation E et la distance de coordinence x entre atomes voisins (x en Å) :

$$\text{Log}_{10}\, E^{ev} = C^{te} + \frac{x^5}{m} \quad \text{avec } m \sim 40{,}6$$

On a, de la même façon, représenté sur un diagramme $\log_{10} E$ en fonction de x^5 pour les composés V-III connus, en repérant les abcisses correspondant à GaN, NIn, PAl et AsAl, où x est connu, mais non E, et on a estimé E = 2,4 ev pour GaP, qui est jaune citron comme CdS (5). On a admis E = 3,8 ev pour NAl, et pris les valeurs de E à température ordinaire. Pour x, il faut prendre la distance de coordinence et non le paramètre du réseau, parce que NAl, GaN et NIn sont hexagonaux. Les points obtenus ne sont pas alignés, mais voisins (sauf SbAl) de la droite NAl-SbIn, dont l'équation serait :

$$\text{Log}_{10}\, E^{ev} = C^{te} + \frac{x^5}{m} \quad \text{avec } m \sim 50.$$

La loi entre E et x est plus complexe que dans les éléments tétravalents, ce qui suggère un facteur autre que x dans la détermination de E; on doit le chercher dans le caractère semi-ionique de la liaison (notamment, dans le groupe SbAl, SbGa, AsIn, où x est presque constant).

On peut présumer, d'après le diagramme, que PAl a une énergie d'activation voisine de 3 ev, est jaune très pâle et ressemble, électriquement, à CSi cubique (14).

Luminescence.

Exposés à la lumière d'une lampe de Wood, tous les cristaux NAl observés ont émis une luminescence jaune verdâtre ou verte, très brève (fluorescence ou phosphorescence courte). Par examen visuel avec un monochromateur, on trouve que la radiation émise présente un spectre continu, de 0,45 à 0,65 μ environ, surtout intense dans le vert jaunâtre.

On ne peut cependant, affirmer l'absence de prolongement vers l'infrarouge de cette zone de luminescence, ni obtenir avec précision le ou les maxima du spectre. L'étude doit en être reprise.

La bande de luminiscence ne coïncide pas avec la bande d'absorption, indiquée précédemment, dans le domaine visible; elle est plus décalée vers les courtes longueurs d'ondes et correspond vraisemblablement à des transitions différentes.

En même temps que NAl, CSi, en cristaux verts pâles transparents, a été observé sous la lampe de Wood, et a montré aussi une luminescence brève, mais jaune d'or, différente d'ailleurs de la lumière de recombinaison (verdâtre). Pour NAl, très isolant, il semble difficile d'observer celle-ci, mais on peut essayer d'exciter l'électro-luminescence (16, 13).

Tiede avait déjà signalé (10) que NAl renfermant du silicium (0,5 à 5 %) présente une phosphorescence bleue, en 3 bandes, et que les rayons cathodiques excitent aussi une luminescence bleue; le phénomène alors observé est différent de celui décrit ci-dessus, qui est beaucoup plus bref et a lieu dans le vert-jaune. Les activateurs sont vraisemblable-

ment différents dans les deux cas. Le NAl étudié par TIEDE était enrichi intentionnellement en Si seulement, et ce dernier était considéré comme placé en substitution dans NAl; on doit penser, qu'en raison des différences de dimension atomique entre N et Al ou Si, Si remplaçait Al seulement, et se trouvait accompagné de lacunes N.

Dans les cristaux ici étudiés, les impuretés signalées sont essentiellement Al^2O^3, Si et C; l'analyse moyenne du produit hétérogène a indiqué :

$$Si < 0{,}5\,\% \quad C < 1\,\% \quad Al^2O^3 < 5\,\%$$

mais les cristaux individuels sont plus purs. On peut s'attendre à une substitution de Si à Al, et de C

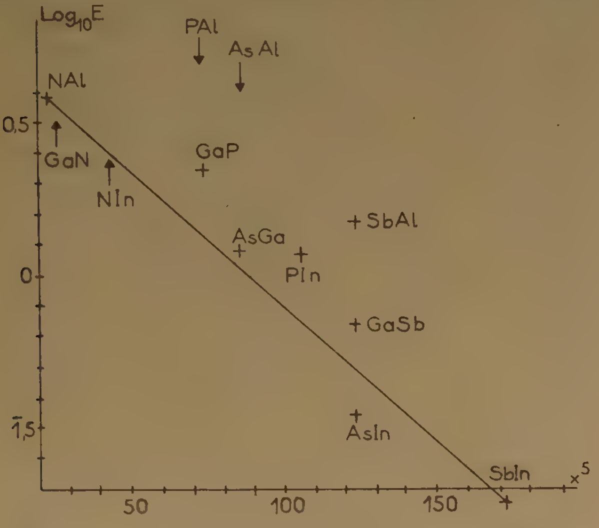


Fig. 2. — Relation entre énergie d'activation optique E et distance de coordinence X en composés V-III.

ou O à N, dans le réseau NAl, ce qui donnerait 3 types différents d'impuretés; si le schéma précédent, fondé essentiellement sur les dimensions atomiques, est correct, Si et O seraient donneurs, et C accepteur. Des lacunes N ou Al sont possibles aussi. Une substitution de Si à N, semble peu probable. Pour préciser le modèle, il faudrait partir de NAl aussi pur que possible et le doper séparément par Si, C ou O.

TIEDE rapproche la phosphorescence de NAl + Si de celle de NB dopé au carbone, et admet aussi, dans ce dernier cas, une substitution de l'activateur (C) à un des atomes du réseau.

Il reste à expliquer pourquoi Si, introduit seul dans NAl, donne lieu à la fois à un niveau activateur bleu et à des pièges, alors que ceux-ci n'apparaissent pas ici.

Conclusion.

NAl semble intéressant au point de vue théorique par ses analogies étroites, d'une part avec les autres composés V-III, d'autre part avec SiC et ZnO. Au point de vue pratique, il est trop isolant pour être utilisé comme semi-conducteur classique, mais sera peut-être utilisable comme cristal compteur ou comme phosphore, ou en cristaux mixtes avec SiC ou avec ZnO (complexes de SiC, par exemple).

***

Je remercie M. le Professeur ROCARD, Directeur du Laboratoire de l'École Normale, ainsi que M. VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions (Bellevue), et M. DELBORD, Directeur du Département I.R.T. au C.N.E.T. Je remercie aussi MM. GUILLEMIN (Sorbonne), M. et D. CURIE (P.C.B.), et la Société Soluméta (Grenoble).

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Proceedings of the International Conference on Semi-Conductors*, Amsterdam, June-July 1954, Physica, XX, 1954, p. 893, 1065, 1073, 1077, 1087.
(2) *Arbeistagung Festkörperphysik*, April 1954, Dresden 94.
(3) GANS et SEGUIN. — *C.R. Ac. Sci.*, 1953, **237**, 310.
(4) WELKER. — *Z. Naturf*, 1952, **7a**, 744; 1953, **8 a**, 248 et 681.
(5) P. SEGUIN. — Communication privée (1954).
(6) SMITH. — *Advances in Physics, Quartely Supplt of the Philosophical Magazine*. Juil. 1953.
(7) WYCKHOFF. — *Crystal Structures*.
(8) HAHN. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1938, **239**, 282.
(9) JEFFREY. — *J. of. Chem. Phys.* 2 Fevr. 1955, **23**.
(10) TIEDE. — *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, 1928, **91**, 2. 1568.
(11) PFISTER. — *Z. für Naturforsch.*, **10a** Janv. 1955. Heft 1, 79.
(12) CUNNELL. — *Proc. Phys. Soc.*, G. B. 1954, **67**, 11, B.
(13) M. et D. CURIE. — *Cahiers de Phys.*, 1955.
(14) ILEY. — *Nature*, 1947, **160**, 468.
REUTER. — *Naturwissenschafter*, 1947, **34**, 372.
(15) TAYLOR. — *Brit. J. Appl. Phys*, 1950, **1**, 174.
(16) LEHOVEC. — *Phys. Rev*, 1951, **83**, 603; 1953, **89**, 20.
(17) HAHN. — *J. Appl. Phys*, 1951, **22**, 855.
(18) HEILAND. — *Z. Physik*, 1952, **132**, 367.
(19) SCHAROWSKI. — *Z. Physik*, 1953, **135**, 318.
(20) SCHÖN. — *Z. Naturforch.*, 1953, **8a**, 442.
(21) HARRISON. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 52.
(22) MOSS. — *Photoconductivity in the elements*.

N° 27. — LES ÉQUILIBRES IONIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES D'IODURE DE CADMIUM

par Marguerite QUINTIN et Simonne PELLETIER

(École Nationale Superieure de Chimie de Paris. Laboratoire de Chimie Physique.)

(Manuscrit reçu le 30.9.55.)

SOMMAIRE

Etude potentiométrique des solutions sels de cadmium-iodure de potassium en fonction des proportions des constituants, et des solutions d'iodure de cadmium en fonction de la dilution.

Emploi simultané d'une électrode Cd (Hg) et d'une électrode Ag, AgI.

Utilisation de la méthode des variations continues, de la méthode de la fonction de formation et mise en œuvre d'une méthode d'extrapolation qui permet de recouper les 2 premières.

Mise en évidence de CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^=$ et détermination des constantes de stabilité à différentes forces ioniques. Pour $\mu = 6$ M les constantes successives sont $pk'_1 = -1{,}78$ $pk'_2 = -0{,}89$, $pk'_3 = -1{,}49$ et $pk'_4 = -1{,}47$, valeurs assez voisines si l'on tient compte de l'effet de la force ionique.

Calcul des proportions des différents constituants. En solutions moyennement concentrées, l'ion complexe CdI^+ est très largement prépondérant. En solutions très diluées, l'hydrolyse s'accompagne de l'apparition d'un nouveau complexe CdIOH, soluble, qui précède la formation de $Cd(OH)_2$.

Un certain nombre de travaux expérimentaux ont montré que le cadmium est susceptible de donner des complexes, la coordinance étant généralement 4. Les théories de PAULING (1) et de MULLIKEN (2) conduisent à penser que les 4 liaisons sont distribuées à angle droit dans un plan et que leurs énergies sont assez voisines; mais, la possibilité de 2 liaisons supplémentaires plus lâches n'est pas exclue.

Il est par conséquent raisonnable de supposer que l'on puisse, en faisant varier les conditions, passer d'une forme complexe à une autre et même obtenir des solutions dans lesquelles les diverses formes coexistent.

Les solutions d'iodure de cadmium se prêtent particulièrement bien à une telle étude. Certaines propriétés de ces solutions, ou de mélanges contenant de l'iodure de cadmium, [chaleurs de mélange (3),.. abaissement cryoscopique (4), nombre de transport (5)] ne peuvent s'interpréter que par la présence d'anions dans lesquels Cd^{++} est engagé.

P. JOB (6) le premier, dans un travail d'ensemble sur les complexes, a mis en évidence, par l'étude des spectres d'absorption l'existence de l'ion $CdI_4^=$ et donné sa constante de stabilité. En reprenant la même méthode, mais en utilisant un spectrophotomètre un peu plus précis, M. COURBIN (7) a montré que cette constante varie avec la concentration; variation qui suggère la présence, dans la solution, d'autres complexes que l'ion tétraiodé.

ALBERTZ et KING (8), en se basant sur des mesures de nombre de transport faites par la méthode du déplacement du ménisque de Mac Innes, ont été conduits à admettre que les formes CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^=$ coexistent en équilibre dans la même solution.

Mais, pour élucider la question, il nous a paru nécessaire de faire appel à des mesures moins globales que celles relatives aux mobilités des ions; d'autant plus que, dans le cas des mélanges d'ions fortement chargés, les interactions sont importantes et rendent les interprétations quantitatives difficiles, sinon illusoires.

La technique de choix est évidemment celle des potentiels d'électrode, puisque dans le cas de l'iodure de cadmium on peut à la fois utiliser une électrode réversible par rapport aux ions Cd^{++} (amalgame de Cd) et une électrode réversible par rapport aux ions I^- (électrode Ag, AgI); mais son application demande certaines précautions.

Le problème de l'équilibre des complexes en solution, des stades successifs possibles et du calcul des constantes de dissociation peut être abordé de différentes façons.

THÉORIE

Imaginons une solution contenant des ions Cd^{++}, des ions I^- ainsi que tous les composés possibles de ces deux ions. Un tel système peut être obtenu en mélangeant deux solutions de titres connus l'une d'un sel de cadmium, l'autre d'iodure de potassium. La réaction d'équilibre du complexe n est :

$$Cd^{++} + nI^- \rightleftharpoons CdI_n^{(2-n)+}$$

n pouvant prendre toutes les valeurs entières de 1 à N, N étant la coordinance du cadmium, c'est-à-dire vraisemblablement 4.

L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre donne :

$$(1) \qquad \frac{[CdI_n]}{[Cd^{++}][I^-]^n} = K_n$$

les quantités [ ] représentant les activités et K_n étant la constante vraie d'équilibre qui ne dépend que de la température.

Désignons par K'_n la constante apparente de la même réaction; c'est-à-dire telle que :

$$(1\ bis) \qquad \frac{(CdI_n)}{(Cd^{++})(I^-)^n} = K'_n$$

où les quantités ( ) représentent les concentrations.

Si l'on prend soin de faire les mélanges en présence d'un sel non complexant de concentration constante et élevée par rapport à celles des réactifs, K'_n est le même pour tous les mélanges, la force ionique étant constante.

Si a et b sont les concentrations totales (en atomes-grammes par litre) respectivement du cadmium et de l'iode dans un mélange donné, le système est défini par N + 2 équations : N équations de la forme (1 *bis*) auxquelles il faut ajouter :

$$(2) \qquad a = (Cd^{++}) + \sum_1^N (CdI_n)$$

$$(3) \qquad b = (I^-) + \sum_1^N n(CdI_n).$$

Nous avons essayé de résoudre le problème à la fois par la méthode des variations continues de P. Job (6) et par celle de la fonction de formation, de J. Bjerrum (9). Mais ni l'une ni l'autre ne nous ayant conduit à une solution entièrement satisfaisante, nous avons mis en œuvre une méthode de calcul différente, qui d'ailleurs est applicable à tout système contenant 4 complexes, à condition toutefois de pouvoir utiliser une technique de mesure appropriée.

Les mesures de (Cd^{++}) et de (I^-) donnent immédiatement [équations (2) et (3)] les quantités $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$. Nous nous bornerons au cas où N = 4.

a) *Calcul de la 1re constante*

Il est possible de déterminer une valeur approximative de K'_1 de trois façons différentes.

A partir des mesures de (Cd^{++}) et de (I^-) on peut calculer la quantité :

$$(4) \qquad X_1 = \frac{(Cd)_{combiné}}{(Cd^{++})(I^-)}$$

qui en tenant compte de l'équation (1 *bis*) est égale à :

$$(4\ bis) \qquad X_1 = K'_1 + K'_2(I^-) + K'_3(I^-)^2 + K'_4(I^-)^3.$$

Par conséquent, si (I^-) varie, soit que l'on augmente le rapport b/a, soit que l'on dilue la solution initiale, la courbe représentant les variations de X_1 en fonction de (I^-) ou de b doit être : si CdI^+ n'existe pas, une courbe passant par l'origine; si au contraire il existe seul, une droite parallèle à l'axe des abscisses; enfin, si l'un quelconque des autres complexes coexiste avec CdI^+ une courbe tendant à couper l'axe des ordonnées au-dessus de l'origine. Dans ces deux derniers cas, l'extrapolation de $X_1 = f\ (I^-)$ pour $(I^-) = 0$ ou de $X_1 = f(b)$ pour $b = 0$ donne K'_1

On peut, en outre, soit à partir des seules mesures de (Cd^{++}), soit à partir des seules mesures de (I^-) calculer les quantités :

$$(5) \qquad Y_1 = \frac{(Cd)_{combiné}}{(Cd^{++})[b-(Cd)_{combiné}]} = \frac{K'_1 + K'_2(I^-) + K'_3(I^-)^2 + K'_4(I^-)^3}{1+(Cd^{++})[K'_2(I^-) + 2K'_3(I^-)^2 + 3K'_4(I^-)^3]}$$

et

$$(6) \qquad Z_1 = \frac{(I)_{combiné}}{(I^-)[a-(I)_{combiné}]} = \frac{K'_1 + 2K'_2(I^-) + 3K'_3(I^-)^2 + 4K'_4(I^-)^3}{1 - K'_2(I^-)^2 - 2K'_3(I^-)^3 - 3K'_4(I^-)^4}$$

Lorsque b tend vers zéro, (I^-) tend vers zéro, Y_1 et Z_1 doivent tendre vers la même limite que X_1

Cette méthode de calcul permet donc à la fois de prouver l'existence du 1er complexe, d'obtenir sa constante de formation et de savoir si d'autres associations que CdI^+ sont présentes dans la solution.

b) *Calcul de la 4e constante.*

Lorsque la forme des courbes précédentes indique l'existence d'autres associations que CdI^+, il est d'abord logique de chercher si l'ion $CdI_4^=$ est présent puisque c'est le seul complexe qui ait été mis de façon certaine en évidence.

Comme dans le cas de la 1re constante on calcule :

$$(7) \qquad X_4 = \frac{(I)_{combiné} - (Cd)_{combiné}}{3(Cd^{++})(I^-)^4} = K'_4 + \frac{2}{3} K'_3 \frac{1}{(I^-)} + \frac{1}{3} K'_2 \frac{1}{(I^-)^2}.$$

Par conséquent, si l'on a effectué des solutions contenant des quantités progressives suffisamment grandes d'iodure de potassium, l'extrapolation de la courbe représentant les variations de X_4 en fonction de $1/(I^-)$ [ou de $1/b$] conduit à K'_4.

c) *Calcul des deux autres constantes*

Les deux constantes K'_1 et K'_4 ayant été ainsi déterminées, il est alors aisé de calculer, pour toutes

les solutions étudiées, les concentrations (CdI^+) et (CdI_4^-) et d'obtenir, à partir de $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$, deux quantités indépendantes qui ne contiennent que (CdI_2) et (CdI_3^-); donc finalement d'atteindre K'_2 et K'_3. Mais ceci a l'inconvénient d'accumuler les erreurs. Il est préférable d'opérer de la façon suivante basée sur les résultats immédiats des mesures.

Soit :

$$(8)\quad X_2 = \frac{(I)_{combiné} - (Cd)_{combiné}}{(Cd^{++})(I^-)^2} = K'_2 + 2K'_3(I^-) + 3K'_4(I)^2.$$

La courbe de variation de log X_2 en fonction de (I^-) permet par extrapolation pour (I^-) = 0 d'atteindre K'_2.

La pente de la tangente en chaque point de cette courbe est donnée par :

$$(9)\quad \frac{d}{d(I^-)} \log X_2 = \frac{2K'_3 + 6K'_4(I^-)}{K'_2 + 2K'_3(I^-) + 3K'_4(I^-)^2}.$$

Lorsque (I^-) tend vers zéro, cette relation tend vers le rapport $2K'_3/K'_2$. Par conséquent, la pente de la tangente à l'origine de la courbe permettra de calculer K'_3.

D'ailleurs, la forme même de la courbe renseigne sur le nombre des complexes présents dans la solution.

MÉTHODES DE MESURE

1° Mesures spectrophotométriques.

On mesure pour une longueur d'onde donnée λ, d'une part la densité optique Δ du mélange, d'autre part celle Δ_0 qu'aurait le mélange s'il n'y avait pas de réaction.

Si l'on désigne par ε_n le coefficient d'extinction moléculaire du complexe CdI_n et par ε_0 celui de l'iodure de potassium les mesures étant rapportées à 1 cm d'épaisseur on a :

$$(10)\quad \Delta - \Delta_0 = \sum_1^N (\varepsilon_n - \varepsilon_0)(CdI_n)$$

le sel de cadmium n'absorbant pas dans la région considérée.

Si un seul complexe existe dans la solution, la quantité $\Delta - \Delta_0$ est proportionnelle à la concentration de celui-ci.

Au contraire, dans le cas où plusieurs complexes peuvent coexister, il faut pouvoir déterminer soit une zone de concentration dans laquelle un seul complexe prédomine, soit une région de longueurs d'onde pour laquelle toutes les quantités ($\varepsilon_n - \varepsilon_0$) sauf une sont voisines de zéro.

2° Mesures électrométriques.

On constitue les quatre chaînes :

I — Cd(Hg)/sel de Cd, *a* + sel neutre, *c* //KCl sat. Hg_2Cl_2.Hg +

II — Ag, AgI/KI, *b* + sel neutre, *c* //KCl sat. Hg_2Cl_2. Hg +

III — Cd(Hg)/sel de Cd, *a* + KI, *b* + sel neutre, *c* //KCl sat. Hg_2Cl_2, Hg +

IV — Ag, AgI/sel de Cd, *a* + KI, *b* + sel neutre, *c* //KCl sat. Hg_2Cl_2, Hg +

dont les forces électromotrices sont respectivement pour une même température :

$$(11)\quad E_I = E_C - E^0_{Cd} - 2{,}302 \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log a f_{Cd} + \pi$$

$$(12)\quad E_{II} = E_C - E^0_I + 2{,}302 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log b f_I + \pi'$$

$$(13)\quad E_{III} = E_C - E^0_{Cd} - 2{,}302 \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log (Cd^{++}) f_{Cd} + \pi''$$

$$(14)\quad E_{IV} = E_C - E^0_I + 2{,}302 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log (I^-) f_I + \pi''$$

où E_C est le potentiel de l'électrode au calomel servant d'électrode de référence, E^0_{Cd} le potentiel normal de l'électrode d'amalgame de cadmium, E^0_I celui de l'électrode d'argent, iodure d'argent, π, π′, et π″ les potentiels de diffusion correspondant aux trois jonctions liquides. La force ionique étant la même pour les trois solutions, le coefficient d'activité f_{Cd} de l'ion Cd^{++}, est le même dans les solutions I et III et celui f_I de l'ion I^- est identique dans II et IV.

Les résultats expérimentaux qui seront donnés plus loin montrent que, lorsque *c* est beaucoup plus grand que *a*, la courbe représentant les variations de E_I en fonction du logarithme de la concentration en ions Cd^{++} est une droite de pente rigoureusement égale à $-2{,}302\ RT/2\mathcal{F}$ Donc, à force ionique constante, le potentiel de diffusion π est constant (ou nul). Ce qui permet de conclure que, dans ces conditions, π ne dépend ni de la concentration de l'ion Cd^{++}, ni de celle de l'anion du sel de cadmium employé, mais uniquement de la jonction liquide. Dans les mêmes conditions, la courbe représentant les variations de E_{II} en fonction de log *b* est une droite de pente exactement égale à $2{,}302\ RT/\mathcal{F}$. Par conséquent, π′ est indépendant de la concentration des ions I^- et de celle des ions K^+ de la solution. Puisque les potentiels π et π′ ne dépendent que du même sel neutre qui se trouve à la même concentration dans les deux cas, c'est que $\pi = \pi'$.

Enfin, la solution des chaines III et IV contient des ions Cd^{++} et des ions I^- qui comme pour I et II doivent être sans effet sur le potentiel de diffusion; quant aux ions complexes qui se forment, pour que leur présence puisse affecter, de façon notable le potentiel de diffusion, il faudrait imaginer qu'ils

possèdent des mobilités extrêmement différentes de celles des autres ions de la solution, hypothèse peu vraisemblable. Par conséquent et pour les zones de concentrations (*a*, *b*, *c*) étudiées :

(15) $$\pi = \pi' = \pi''.$$

Il s'ensuit que l'on peut, dans ces conditions, atteindre la concentration tant des ions Cd^{++} libres que celle des ions I^- libres. En tenant compte de la relation (15) on a, en effet, en retranchant membre à membre d'une part les équations (11) et (13) et d'autre part les équations (12) et (14) :

(16) $$\log \frac{(Cd^{++})}{a} = \frac{E_I - E_{III}}{2{,}302\ RT/2\mathfrak{F}}$$

(17) $$\log \frac{(I^-)}{b} = \frac{E_{IV} - E_{II}}{2{,}302\ RT/\mathfrak{F}}$$

Remarquons que les mesures, conduites de cette façon éliminent non seulement le potentiel de diffusion mais ne nécessitent ni la connaissance du potentiel de l'électrode de référence, ni celle des potentiels normaux des deux électrodes de mesure; seule la constance de ces trois potentiels doit être assurée. Elle est facilement réalisée par la constance de la composition et celle de la température.

APPAREILLAGE. PRODUITS ET SOLUTIONS

Les spectres d'absorption sont déterminés au spectrophotomètre Beckman dans des cuves de 1 cm d'épaisseur et à la température du laboratoire, c'est-à-dire à 20° ± 1°.

Les forces électromotrices sont mesurées par la méthode d'opposition avec un potentiomètre de la Société des Ouvriers en Instruments de Précision de résistance égale à 20 000 ohms et permettant d'atteindre le 1/10 de millivolt. et un galvanomètre de sensibilité 1.10^{-10} amp. (mm. à 1m.). Le Weston étalon et les piles à mesurer sont placés dans un thermostat à air réglé à 25° ± 0°1.

Les solutions sont faites à partir de produits purifiés par plusieurs cristallisations successives et d'eau tridistillée en appareil de quartz. Celles qui contiennent de l'iodure de potassium sont conservées avant utilisation, sous azote à l'abri de la lumière U.V. en chambre froide au voisinage de 0° (de façon à éviter la formation d'iode (*).

L'électrode de cadmium est un amalgame à 12,5 % Cd préparé par électrolyse d'une solution $CdSO_4$ 0,5 M (sel Merck) entre anode de cadmium électrolytique et cathode de mercure purifié (*d.d.c.* = 1 à 2 amp par dm², *d.d.p.* = 20 volts)

L'amalgame 2 phases est conservé sous azote dans la solution qui a servi à le préparer. Au moment de son utilisation il est chauffé au bain-marie à 70°, lavé d'abord à l'eau distillée bouillie, puis avec la solution à étudier.

L'électrode argent-iodure d'argent est préparée par une méthode analogue à celle indiquée par NOYES et ELLIS pour la préparation de l'électrode argent-chlorure d'argent [10] : argenture d'un fil de platine dans un bain de cyanure double d'argent et de potassium, lavage très abondant après argenture, puis enrobage de ce fil dans une pâte d'oxyde d'argent qui est réduite au four à 430°. L'ioduration est obtenue par réduction au four de l'iodate de potassium. Ce qui donne des résultats plus constants que l'électrolyse en solution d'iodure alcalin.

Ainsi préparées les électrodes sont parfaitement reproductibles, leur potentiel atteint sa valeur d'équilibre en moins de trente minutes et reste stable pendant plusieurs mois.

L'électrode de référence est une électrode au calomel en solution de KCl saturée préparée à l'air à partir de produits purifiés suivant la technique de LEWIS et SARGENT [11].

La mesure du potentiel de l'électrode de cadmium et celle de l'électrode argent-iodure d'argent est effectué sous azote purifié par pulvérisation à travers une solution alcaline d'hydrosulfite.

RÉSULTATS

Si le complexe CdI^+ existe, c'est dans des solutions diluées et dans des mélanges contenant plus de cadmium que l'iode que l'on a des chances de le mettre en évidence. Pour l'ion $CdI_4^=$ les conditions dans lesquelles il doit prédominer sont inverses. Enfin, pour atteindre les deux autres formes CdI_2 et CdI_3^-, c'est vraisemblablement dans des conditions intermédiaires que l'on doit opérer. En outre, pour les solutions très diluées en ion Cd^{++}, à cette complexion par étapes successives, peut se superposer un

(*) Nous avons constaté, en effet, que lorsqu'on expose à la lumière U.V. une solution KI 0,02 M ou CdI_2 0,02 M, la densité optique pour λ = 2 880 Å croît linéairement avec le temps d'exposition; quoique la solution soit parfaitement incolore à l'œil. Il s'agit bien d'une action du rayonnement U.V., car les mêmes solutions exposées dans les mêmes conditions, mais dans du verre et non dans du quartz ne présentent aucune diminution de leur transparence.

Ceci explique pourquoi, avec un spectrophotomètre Beckman où le rayon lumineux traverse constamment la solution, le spectre des solutions d'iodures déterminé par longueurs d'onde décroissantes ne se superpose pas à celui obtenu, immédiatement après sur la même solution, par longueurs d'onde croissantes.

Par contre, on obtient des résultats parfaitement reproductibles en employant une solution fraîche pour chaque longueur d'onde.

phénomène d'hydrolyse, phénomène se produisant avec tous les sels des métaux de transition et dont le stade précédant la précipitation est la formation d'un complexe ([12]).

Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons étudié, par la méthode des variations continues, des mélanges de solutions mères non équimoléculaires, puis équimoléculaires; ensuite, nous avons procédé par titrage électrométrique en ajoutant des quantités progressives d'iodure à une solution de sel de cadmium. Enfin, par dilution, nous avons cherché à atteindre le mécanisme de l'hydrolyse.

1° Mise en évidence de l'ion complexe CdI^+ par la méthode des variations continues (mélange de solutions non équimoléculaires). Constante de formation. Variation avec la force ionique.

Les résultats ci-dessous se rapportent à des mélanges de KI 0,02 M et $CdSO_4$ 0,06 M, solutions mères faites toutes deux en présence du même sel indifférent pour assurer la constance de la force ionique. Les mesures de potentiel ont été faites à la fois avec une électrode d'amalgame de cadmium et une électrode d'iodure d'argent. La méthode est celle des variations continues.

Le tableau I donne, à titre d'exemple, les valeurs numériques obtenues pour une série de mélanges. E_I, E_{II}, E_{III} et E_{IV} sont les *f.e.m* des chaînes explicitées ci-dessus.

La courbe représentant les variations de E_I (sulfate de cadmium seul) en fonction de log (1 — x) est une droite dont l'équation est :

$$E_I\ ((10^{-4}\ \text{volt}) = 6642 - 296 \log (1 - x)$$

c'est-à-dire de coefficient angulaire rigoureusement égal à $-2{,}30\ RT/2\mathcal{F}$. Quant à E_{II}, iodure de potassium seul, sa variation avec log x est linéaire et la pente de la droite est très exactement 2,30 $RT/\mathcal{F}$. Ce qui illustre la remarque faite précédemment au sujet du potentiel de diffusion et justifie le calcul des concentrations par les relations (16) et (17).

Les deux dernières colonnes du tableau I donnent, pour la série étudiée, les concentrations ainsi obtenues des ions Cd^{++} et I^- libres. Les quantités $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$ sont alors calculées; leurs variations, en fonction de x, sont représentées figure 1 (courbe 1). On voit que, aux erreurs d'expérience près, ces deux quantités sont égales. De plus, le maximum de la courbe 1 a lieu pour $x = 0{,}558$, valeur identique à celle calculée par la formule :

$$(18) \qquad x_M = \frac{n}{n+1}\left[1 + \frac{p-m}{p}\frac{(CdI_n)_M}{m}\right]$$

donnée par P. Job pour les mélanges de solutions mères non équimoléculaires de concentrations m et p.

On peut donc en conclure que les mesures de potentiel permettent de déceler dans les solutions utilisées l'association CdI^+ et uniquement celle-là.

Les courbes 2 et 3 de la figure 1 représentent en fonction de x les variations de $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$ pour des solutions de mêmes concentrations en KI et $CdSO_4$ que celles du tableau I mais contenant des proportions différentes d'électrolyte indifférent. Comme dans le cas précédent, seul l'ion complexe CdI^+ peut être mis en évidence; l'abscisse du maximum correspond bien à la valeur calculée à partir de la formule (18). En outre, à force ionique égale, les résultats sont identiques que l'on utilise du sulfate ou du nitrate de soude, nous verrons plus loin qu'il n'en est plus de même lorsque la force ionique est très élevée.

TABLEAU I

[x cm³ KI 0,02 M + (1 — x) cm³ $CdSO_4$ 0,06 M] dans Na_2SO_4 1,0 M

t = 25 °C

x	E_I (10^{-4} v)	E_{III} (10^{-4} v)	E_{II} (10^{-4} v)	E_{IV} (10^{-4} v)	(Cd^{++}) (10^{-3} M)	(I^-) (10^{-3} M)
0	6 642	6 642	—	—	60,0	0,0
0,10	6 655	6 658	2 189	2 016	53,0	1,0
0,20	6 670	6 675	2 367	2 212	46,2	2,2
0,30	6 687	6 695	2 471	2 332	39,5	3,5
0,40	6 708	6 719	2 545	2 420	32,9	4,9
0,50	6 731	6 746	2 602	2 496	26,6	6,6
0,60	6 760	6 780	2 649	2 564	20,6	8,6
0,70	6 797	6 820	2 689	2 625	15,0	10,9
0,75	6 820	6 846	2 706	2 654	12,2	12,2
0,80	6 849	6 877	2 723	2 682	9,6	13,6
0,85	6 885	6 917	2 738	2 708	7,0	15,1
0,90	6 938	6 971	2 753	2 732	4,6	16,7
0,95	7 027	7 061	2 767	2 759	2,3	18,2
1,00	—	—	2 780	2 780	0,0	20,0

Pour différentes séries de mélange, la constante de formation K'_1 est calculée pour chaque valeur de x,

Le tableau II montre que, pour les séries 1 et 2,

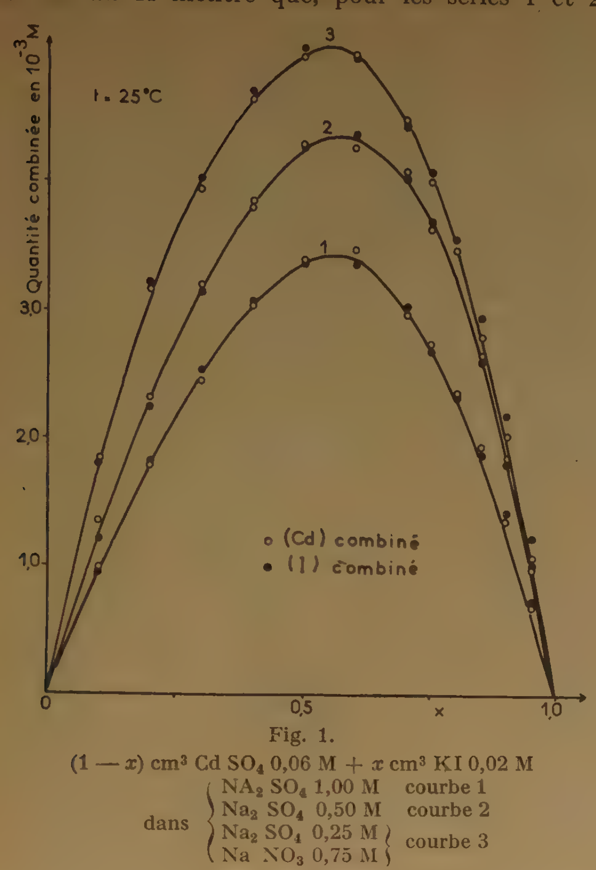


Fig. 1.

(1 — x) cm³ Cd SO_4 0,06 M + x cm³ KI 0,02 M

dans { NA_2 SO_4 1,00 M courbe 1; Na_2 SO_4 0,50 M courbe 2; Na_2 SO_4 0,25 M, Na NO_3 0,75 M } courbe 3

on obtient une excellente constance. Pour les séries 3 et 4, qui sont d'ailleurs identiques, la concordance entre les valeurs de $(Cd)_{combiné}$ et celles de $(I)_{combiné}$ n'est pas parfaite. Ceci n'est vraisemblablement pas dû à la présence d'autres complexes que CdI^+ puisque les concentrations des solutions mères sont les mêmes que dans les séries précédentes, mais plutôt au fait que la force ionique étant plus faible, varie notablement d'un mélange à l'autre.

Dans ces 2 séries, pour $x = 0$, $\mu = \Sigma c_i z_i^2 = 1{,}98$M; et pour $x = 1$, $\mu = 1{,}54$ M; soit une variation de 22 % tandis que pour la série 1 la variation dans les mêmes limites de x n'est que de 7 %. Les valeurs des concentrations (Cd^{++}) et (I^-) calculées par les formules (16) et (17) sont donc fausses. Ces relations ne sont valables, en effet, que si dans tous les mélanges, le coefficient d'activité de l'ion Cd^{++} est le même que pour $x = 0$ et celui de l'ion I^- le même que pour $x = 1$. Les valeurs ainsi calculées sont donc trop grandes pour (Cd^{++}) et trop faibles pour (I^-). D'où deux erreurs qui varient en sens inverse avec x, sans pour cela se compenser. Mais, une valeur correcte de la constante apparente de formation peut être atteinte en n'utilisant que les seules mesures faites avec l'électrode de cadmium, toujours meilleurs d'ailleurs que celles effectuées avec l'électrode d'iodure d'argent.

Si on désigne respectivement par f et f_0 le coefficient d'activité des ions Cd^{++} dans le mélange x et dans la solution mère pour laquelle $x = 0$, la concentration (Cd^{++}), calculée par la formule (16) pour le mélange x est liée à la concentration vraie par la relation:

$$(Cd^{++})' = (Cd^{++})\frac{f}{f_0}.$$

On obtient alors une valeur approximative $(CdI)'$ de la concentration du cadmium combiné, par la différence entre la quantité totale de cadmium

TABLEAU II

Valeurs de — pK_1' à 25° pour les mélanges [x cm³ KI 0,02 M + (1 — x)cm³ $CdSO_4$ 0,06 M] dans:
Na_2SO_4 1,0 M (série 1)
Na_2SO_4 0,5 M (série 2)
Na_2SO_4 0,25 M (série 3)
$NaNO_3$ 0,75 M (série 4)

x	série 1	série 2	série 3	série 4
0,10	(1,23)	1,47	1,76	1,75
0,20	1,26	1,47	1,77	1,73
0,30	1,26	1,47	1,71	1,70
0,40	1,28	1,47	1,66	1,66
0,50	1,29	1,46	1,62	1,63
0,60	1,29	1,46	1,59	1,60
0,70	1,27	1,47	1,56	1,57
0,75	1,26	1,47	1,55	1,55
0,80	1,25	1,47	1,54	1,54
0,85	1,25	1,47	1,53	1,53
0,90	(1,24)	(1,46)	1,52	1,52
0,95	(1,22)	(1,45)	1,49	1,50
	Moyenne		Valeur extrapolée pour $x = 0$	
	1,27 ± 0,01	1,47 ± 0,005	1,77 ± 0,01	1,77 ± 0,01

et $(Cd^{++})'$; et une valeur approchée de (I^-), par la différence $(I^-) = (I)$ total — $(CdI)'$ Comme on pouvait s'y attendre, on voit que pK'_1 ainsi calculé (4e et 5e colonne du tableau II) varie régulièrement (linéairement) avec x.

Mais, lorsque x tend vers zéro, f tend vers f_0 et toutes les valeurs calculées tendent vers les vraies valeurs. On obtient donc une constante correcte en extrapolant pour $x = 0$ la droite représentant les variations de pK'_1 en fonction de x.

La figure 2 représente les variations de — pK'_1 en fonction de $\sqrt{\mu}$, la droite en pointillée indique la

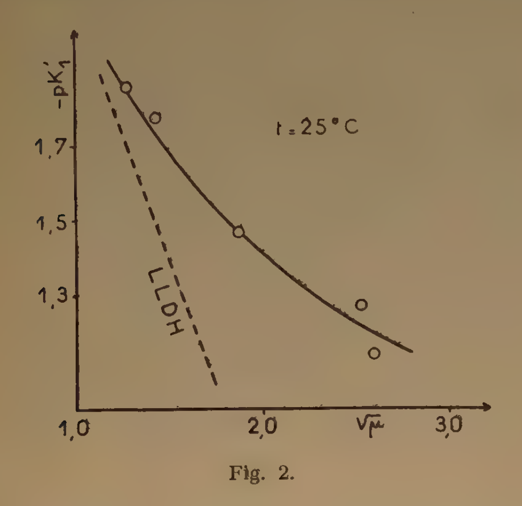


Fig. 2.

pente à l'origine déduite de la loi limite de Debye et Hückel. On voit que la courbe obtenue est très plausible; mais, l'extrapolation à force ionique nulle est impossible; on ne peut donc atteindre la constante vraie.

De l'ensemble des résultats ci-dessus, on peut conclure que, dans les solutions étudiées, le seul complexe que l'on puisse mettre en évidence, par mesure de potentiel est l'ion CdI^+ et c'est le seul qui doive exister en quantités notables.

Remarque. — Cependant, conformément aux résultats de P. Job, les mesures spectrophotométriques faites sur les mélanges des 4 séries précédentes ne décèlent la présence que du complexe $CdI_4^{=}$. La figure 3 ne donne les valeurs de $\Delta - \Delta_0$ que pour une longueur d'onde; mais, de 260 à 300 mμ le maximum a lieu, dans chaque série, pour la même valeur de x L'examen de cette figure entraîne certaines constatations.

1° Les mesures de potentiel ont montré que la concentration de $CdI_4^{=}$ est toujours inférieure à la précision des mesures. Donc, théoriquement (formule 18) le terme en (CdI_n) étant négligeable le maximum devrait se produire pour $x = 0,80$. Or l'abscisse du maximum se déplace légèrement, mais nettement de 0,82 à 0,89 lorsque la force ionique diminue. Ces écarts avec la valeur théorique sont dus, au moins pour les courbes 1 et 2, à la présence de concentrations relativement grandes de CdI^+;

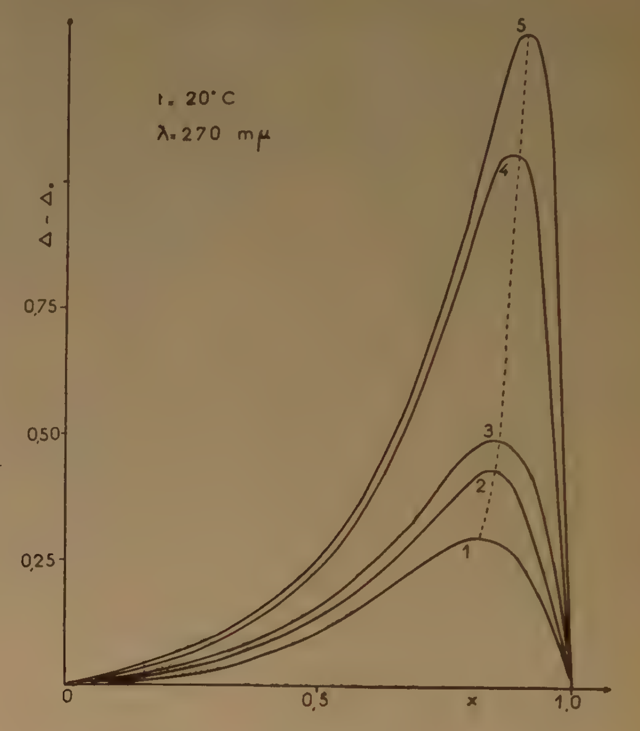


Fig. 3.

$(1 - x)$cm³ $CdSO_4$ 0,06 M + x cm³ KI 0,02 M

dans :

1 Na_2SO_4 1,00 M
2 Na_2SO_4 0,050 M
3 Na_2SO_4 0,25 M
4 Na NO_3 0,75 M
5 Eau

concentrations qui croissent lorsque la force ionique décroît. Pour les courbes 3, 4 et 5, à cet effet, se superpose celui résultant du fait que la force ionique n'est pas constante.

2° La concentration $(CdI_4^{=})$ augmente lorsque la force ionique diminue, ce qui est dans le sens de la variation de la constante apparente de formation.

3° Pour une même force ionique (courbes 3 et 4) les résultats sont très différents dans le sulfate et le nitrate de soude; tandis qu'ils étaient identiques dans le cas de CdI^+ : l'individualité des ions joue plus sur le coefficient d'activité de l'ion divalent $CdI_4^{=}$ que sur celui de l'ion monovalent CdI^+; en outre, un léger écart sur le coefficient d'activité de l'ion I^- est plus marqué lorsqu'il est porté à la 4e puissance.

2° Mise en évidence de CdI_2, CdI_3^-, CdI_4^- par la méthode des variations continues, (solutions équimoléculaires). Constantes de stabilité.

Les expériences ont porté sur des mélanges de deux solutions mères équimoléculaires : KI 0,02 M et $CdSO_4$ 0,02 M faites toutes deux en présence de KNO_3 0,75 M. Le tableau III donne les résultats obtenus par la mesure du potentiel d'une électrode d'amalgame de cadmium et d'une électrode argent-iodure d'argent.

TABLEAU III

[x cm³ KI 0,02 M + $(1-x)$ cm³ $CdSO_4$ 0,02 M] dans KNO_3 0,75 M à 25°

x	(Cd^{++}) en 10^{-3} M	(I^-) en 10^{-3} M
0,10	16,93	0,92
0,20	14,02	1,98
0,30	11,34	3,22
0,40	8,90	4,62
0,50	6,76	6,25
0,60	4,91	8,16
0,65	4,10	9,26
0,70	3,35	10,45
0,75	2,64	11,71
0,80	2,00	13,07
0,85	1,42	14,56
0,90	0,90	16,19
0,95	0,45	18,00

Les courbes de la figure 4 représentent les variations, en fonction de x, de $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$,

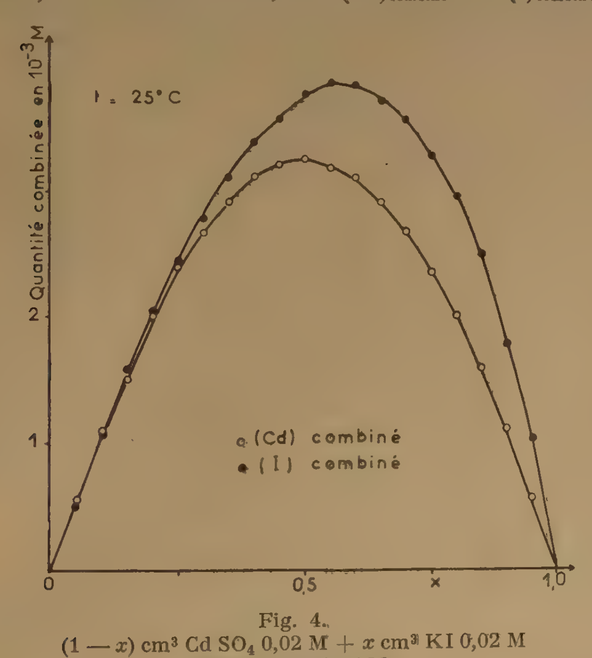


Fig. 4.
$(1-x)$ cm³ Cd SO_4 0,02 M + x cm³ KI 0,02 M dans KNO_3 0,75 M

quantités calculées à partir des valeurs du tableau III. On voit que, si l'on s'était borné à mesurer (Cd^{++}), le maximum de $(Cd)_{combiné}$ se produisant pour x très voisin de 0,5 on serait tenté de conclure que seul parmi tous les complexes possibles, CdI^+ est présent dans la solution. Mais, la mesure de (I^-) montre que au moins un autre complexe doit exister. En effet, le maximum de la courbe $(I)_{combiné} = f(x)$ se place nettement au delà de $x = 0,5$; en outre, l'écart entre $(Cd)_{combiné}$ et $(I)_{combiné}$ est très supérieur aux erreurs d'expérience.

Malgré la présence d'autres complexes que CdI^+, la constante de formation de celui-ci peut être déterminée, comme il a été indiqué ci-dessus, par extrapolation, à partir des quantités X_1, Y_1 et Z_1 définies par les relations (4), (5) et (6). Les courbes de la figure 5 représentent les variations, en fonction de x,

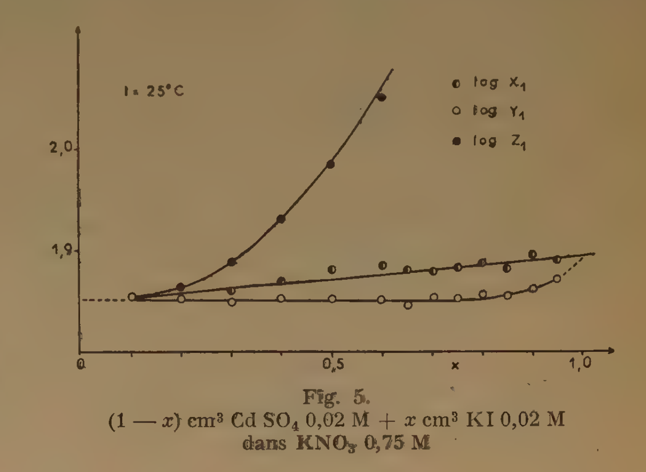


Fig. 5.
$(1-x)$ cm³ Cd SO_4 0,02 M + x cm³ KI 0,02 M dans KNO_3 0,75 M

des logarithmes de ces trois quantités. On voit que l'extrapolation pour $x = 0$ se fait sans ambiguité et conduit à :

$$-pK'_1 = 1,850 \pm 0,002.$$

Valeur qui se place bien sur la courbe de la figure 2

Les constantes K'_2 et K'_3 sont obtenues à partir de la quantité X_2, calculée comme il a été indiqué ci-dessus (formule 8). Mais les valeurs de X_2 correspondant à $x \leqslant 0,03$ ne sont pas utilisées car les différences entre $(I)_{combiné}$ et $(Cd)_{combiné}$, qui sont très faibles, comportent une trop grosse erreur.

La figure 6 représente la courbe de variation de

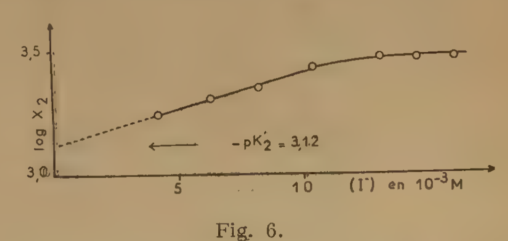


Fig. 6.

log X_2 en fonction de (I^-). Les quatre derniers points

se placent, sur une droite qui prolongée jusqu'à l'axe des ordonnées donne :

$$-\mathrm{p}K'_2 = 3{,}12.$$

D'autre part, la pente ($\Delta = 38$) de cette partie rectiligne de la courbe permet de calculer :

$$-\mathrm{p}K'_3 = \log 38 - \log 2 - \mathrm{p}K'_2 = 4{,}40.$$

La constante K'_4 se détermine à partir de la courbe (fig. 7) représentant les variations en fonction

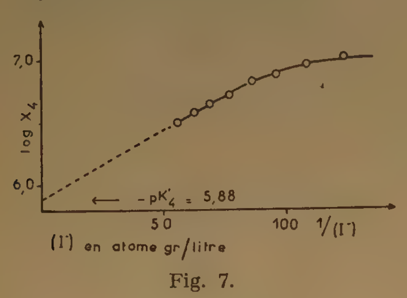


Fig. 7.

de $1/(I^-)$ de $\log X_4$ [calculé par la formule (7)]. Bien que 5 points soient en ligne droite, l'extrapolation jusqu'à l'axe des ordonnées est hasardeuse, toute la portion correspondant à $1/(I^-) < 50$ n'ayant pas d'existence réelle. Quoiqu'il en soit, une valeur très probable est :

$$-\mathrm{p}K'_4 = 5{,}88.$$

3° Titrage potentiométrique (solutions allant jusqu'à un excès de KI).

a) *Fonction de formation Mesure de* (I^-). *Détermination des 4 constantes.*

La méthode des variations continues a permis de montrer que les quatre types d'association entre Cd^{++} et I^- existent en solution. Mais, aux faibles concentrations utilisées, l'ion CdI^+ étant largement prédominant, seul un ordre de grandeur des constantes de stabilité a pu être obtenu.

Le nombre des complexes étant connu, la méthode de la fonction de formation donne rapidement et plus sûrement des constantes.

Le tableau IV reproduit les résultats obtenus en ajoutant des volumes progressifs, x cm³ d'iodure de potassium à 50 cm³ de nitrate de cadmium (solutions faites toutes deux dans du nitrate de soude de même concentration moléculaire élevée), l'électrode indicatrice étant une électrode d'iodure d'argent. La concentration des ions I^- libres est calculée par la formule (17), à partir des mesures des *f.e.m.* E_{II} et E_{IV} des chaînes II et IV. La 2ᵉ colonne du tableau IV donne le nombre d'équivalents grammes b de KI par litre de solution, compte tenu, par conséquent de la dilution apportée par l'addition de x cm³ de réactif. Le nombre moyen $\bar{n}$ d'atomes d'iode fixé par atome de cadmium est porté dans la dernière colonne.

TABLEAU IV.

Titrage à 25° du nitrate de cadmium par l'iodure de potassium.

(IV) — Ag, AgI | 50 cm³ $Cd(NO_3)_2$ 0,02 M + x cm³ KI 1,60 M. } dans $NaNO_3$ 3,0M || $NaNO_3$ 3, 0M || KCl sat. Hg_2Cl_2, Hg +

(II) — Ag, AgI | 50 cm³ $NaNO_3$, 3,0 M + x cm³ KI 1,60 M } dans $NaNO_3$, 3,0 M || $NaNO_3$, 3,0M || KCl sat. Hg_2Cl_2 Hg +.

x (cm³)	b (eq.gr/1)	$\frac{E_{II}}{2{,}3RT/\mathcal{F}}$	$\frac{E_{IV}}{2{,}3RT/\mathcal{F}}$	(I^-) (10^{-3}M)	(I) combiné (10^{-3}M)	$\bar{n}$
0,25	0,00796	4,252	3,928	3,4	4,2	0,21
0,50	0,0158	4,557	4,252	8,8	8,0	0,40
0,75	0,0236	4,735	4,440	11,6	11,6	0,59
1,00	0,0313	4,832	4,574	16,2	15,1	0,77
1,25	0,0390	4,955	4,674	20,4	18,6	0,95
1,50	0,0466	5,035	4,758	24,6	22,0	1,13
1,75	0,0541	5,085	4,813	28,9	25,2	1,30
2,00	0,0615	5,142	4,872	33,0	28,5	1,48
2,25	0,0689	5,190	4,923	37,2	31,6	1,65
2,50	0,0762	5,239	4,975	41,5	34,7	1,82
2,75	0,0834	5,272	5,010	45,6	37,8	1,99
3,25	0,0974	5,342	5,083	53,8	43,8	2,34
4,00	0,1185	5,424	5,173	66,5	52,0	2,82
4,25	0,1253	5,448	5,201	71,0	54,3	2,95
4,50	0,1321	5,472	5,231	76,0	56,1	3,06
5,00	0,1454	5,512	5,288	86,8	58,6	3,22
5,50	0,1600	5,557	5,350	99,3	60,7	3,37
6,00	0,1714	5,586	5,393	109,9	61,5	3,44
7,00	0,1965	5,646	5,480	134,1	62,4	3,56
10,00	0,2667	5,778	5,664	205,1	61,6	3,69
12,06	0,3109	5,865	5,770	250,0	60,9	3,78
16,18	0,3912	6,055	5,976	333,2	58,0	3,84
26,26	0,5510	6,093	6,052	500,8	51,1	3,89

Désignons par k'_n la constante apparente de formation du complexe d'indice n à partir de celui d'indice $n-1$. La constante globale définie par la relation (1 *bis*) est donc égale au produit des constantes partielles successives :

$$K'_n = k'_1 k'_2 \ldots k'_n.$$

Le nombre $\bar{n}$ est relié aux constantes successives et à la concentration de l'agent complexant libre par la relation :

$$(19) \quad \bar{n} + (\bar{n}-1)k'_1(I^-) + (\bar{n}-2)k'_1k'_2(I^-)^2 + (\bar{n}-3)k'_1k'_2k'_3(I^-)^3 + (\bar{n}-4)k'_1k'_2k'_3k'_4(I^-)^4 = 0.$$

La courbe de formation obtenue en construisant les variations de $\bar{n}$ en fonction de $-\log(I^-)$ est une courbe en S qui n'est pas tout à fait symétrique. Elle va nous permettre d'atteindre les quatre constantes apparentes successives, en nous en donnant, tout d'abord, une valeur approchée.

En définissant une constante moyenne k' du système par l'inverse de la concentration de l'agent complexant libre au point milieu de la courbe de formation, J. Bjerrum a montré que l'on peut atteindre une valeur approchée des quatre constantes successives par la relation :

$$(20) \qquad k'_n = \frac{5-n}{n} k' x^{5-2n}$$

où le facteur x, dit facteur de dispersion, peut être calculé à partir de la pente de la tangente à la courbe de formation au point milieu. On a, en effet, dans le cas de 4 complexes successifs :

$$(21) \quad \Delta = \frac{d\bar{n}}{dL_e(I^-)} = 0{,}4343 \frac{d\bar{n}}{d[-\log(I^-)]} = 4\frac{x^4+1}{3x^4+4x^3+1}.$$

Au point milieu ($\bar{n} = 2$) on a :

$$\log(I^-) = -1{,}342 \qquad \text{et} \qquad \frac{dn}{d(\log I^-)} = 4{,}35.$$

Ce qui nous donne d'une part, par définition, la constante apparente moyenne k' du système et, d'autre part, par la formule (21) le facteur x de dispersion :

$$pk' = -1{,}342 \qquad x = 0{,}665,$$

Ce facteur x étant plus petit que 1, on ne peut espérer obtenir une valeur approchée convenable des constantes à partir des points $\bar{n} = 1/2$, $3/2$, $5/2$ et $7/2$ comme l'a montré H.S. Simms [13].

L'utilisation de la pente de la tangente au point milieu doit conduire à une meilleure approximation, sans toutefois que celle-ci soit excellente, puisque la courbe de formation n'est pas symétrique. Quoiqu'il en soit, ces valeurs approchées, calculées par la formule (20) sont :

$$pk'_1 = -1{,}413 \quad pk'_2 = -1{,}341 \quad pk' = -1{,}343 \quad pk'_4 = -1{,}271.$$

Elles nous ont servi de point de départ, pour déterminer, par approximations successives, les quatre constantes en utilisant l'équation de la fonction de formation (relation 19) pour les quatre points suivants (*) :

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \qquad \log(I^-) = -1{,}949$$

$$k'_1 = \frac{1}{(I^-)} \frac{1}{1 + 3(I^-)k'_2 + 5(I^-)^2k'_2k' + 7(I^-)^3k'_2k'_3k'_4}$$

$$n = \frac{3}{2} \qquad \log(I^-) = -1{,}469$$

$$k'_2 = \frac{1}{(I^-)} \frac{1 + \frac{3}{(I^-)k'_1}}{1 + 3(I^-)k'_3 + 5(I^-)^2k'_3k'_4}$$

$$\bar{n} = \frac{5}{2} \qquad \log(I^-) = -1{,}238$$

$$k'_3 = \frac{1}{(I^-)} \frac{1 + \frac{3}{(I^-)k'_2} + \frac{5}{(I^-)^2k'_1k'_2}}{1 + 3(I^-)k'_4}$$

$$\bar{n} = \frac{7}{2} \qquad \log(I^-) = -0{,}919$$

$$k'_4 = \frac{1}{(I^-)}\left[1 + \frac{3}{(I^-)k'_3} + \frac{5}{(I^-)^2k'_2k'_3} + \frac{7}{(I^-)^3k'_1k'_2k'_3}\right]$$

La 4e constante s'obtient après 7 approximations. Mais, après 13 approximations la convergence est insuffisante pour les trois autres. On peut alors, pour chaque constante, construire la courbe de variation de la valeur approchée calculée en fonction de l'inverse du nombre p d'approximations faites pour atteindre cette valeur. C'est une droite, que l'on extrapole pour $1/p = 0$. On a ainsi les valeurs suivantes :

$$pk'_1 = -1{,}780. \quad pk'_2 = -0{,}882 \quad pk'_3 = -1{,}494 \quad pk'_4 = -1{,}471$$

qui, servant de nouvelle base, conduisent, après 4 approximations, aux valeurs définitives :

$$pk'_1 = -1{,}778 \quad pk'_2 = -0{,}886 \quad pk'_3 = -1{,}492 \quad pk'_4 = -1{,}471.$$

Les constantes apparentes de stabilité à partir des éléments sont :

$$pK'_1 = -1{,}778 \qquad pK'_2 = -2{,}664 \qquad pK'_3 = -4{,}156 \qquad pK'_4 = -5{,}627.$$

La valeur correspondant à la première constante se place convenablement sur la courbe de la figure 2.

(*) Notons que le fait de calculer 4 constantes à partir de 4 points de la courbe de formation ne prouve pas de façon évidente que les 4 complexes correspondants existent [14].

b) *Mesure de* (Cd^{++}) *Détermination des 4 constantes par extrapolation.*

De façon à obtenir la concentration de chaque complexe et à confirmer les valeurs trouvées pour les constantes, le même titrage a été refait en remplaçant l'électrode d'argent-iodure d'argent par une électrode d'amalgame de cadmium. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

les concentrations (CdI^+) et $(CdI_4^=)$ étant calculées en utilisant les deux constantes ci-dessus. On obtient ainsi :

$$pK'_2 = -2{,}8 \quad \text{et} \quad pK'_3 = -4{,}2.$$

A la précision des extrapolations, ces valeurs sont en accord avec celles déterminées à partir de la courbe de formation par la méthode de Bjerrum.

TABLEAU V

Titrage à 25° de $Cd(NO_3)_2$ 0,02 M par KI 1,60 M.
(III) = chaîne (IV) dans laquelle Cd(Hg) remplace Ag, AgI.

b (eq.gr/1)	E_{III} (10^{-4} volt)	(Cd^{++}) (10^{-3} M)	(Cd) combiné mesuré (10^{-3} M)	(Cd) combiné calculé (10^{-3} M)	(Cd) combiné en % de (Cd) total
0	6 455	20,00	0	0	0
0,00796	6 482	16,06	3,84	3,86	19,3
0,0158	6 510	12,95	6,80	6,89	34,3
0,0236	6 535	10,17	9,13	9,10	46,3
0,0313	6 563	8,59	11,01	10,80	56,1
0,0466	6 611	5,90	13,52	13,52	69,6
0,0541	6 637	4,83	14,49	14,45	74,6
0,0615	6 661	3,99	15,24	15,22	79,2
0,0689	6 686	3,28	15,86	15,81	82,9
0,0762	6 710	2,72	16,33	16,43	85,7
0,0834	6 735	2,24	16,72	16,82	88,2
0,1185	6 858	0,86	17,66	17,61	95,4
0,1321	6 917	0,55	17,80	17,73	97,0
0,1388	6 948	0,43	17,83	17,55	97,6
0,1454	6 960	0,39	17,79	17,12	97,8
0,1600	7 007	0,27	17,75	17,37	98,5
0,1714	7 052	0,19	17,67	17,49	98,9
0,1965	7 148	0,09	17,45	17,77	99,5

Si on examine l'avant-dernière colonne du tableau IV et la 4e colonne du tableau V, les quantités combinées semblent passer par un maximum, puis décroître lorsque *b* augmente beaucoup. Ceci est dû à leur mode d'expression. En effet, la concentration moléculaire globale du cadmium diminue en fonction de *b*, par effet de dilution dû à l'addition de réactif titrant. Donc, à partir du moment où tout le cadmium est combiné, les concentrations moléculaires $(I)_{\text{combiné}}$ et $(Cd)_{\text{combiné}}$ ne peuvent que diminuer. Cette anomalie apparente disparait par élimination du volume de la solution (dernières colonnes des tableaux IV et V).

Les quantités X_1, Y_1, Z_1 et X_4 qui combinent les mesures de (Cd^{++}) et de (I^-) ont été calculées respectivement par les formules (4), (5), (6), et (7). Les courbes de variations de leur logarithme sont construites en fonction de *b* pour les trois premiers et de (Cd^{++}) pour le quatrième.

Les extrapolations se font sans ambiguité et conduisent à :

$$pK'_1 = -1{,}764 \quad \text{et} \quad pK'_4 = -5{,}63.$$

La 2e et la 3e constante ont été déterminées, non à partir de X_2, mais de :

$$Y_2 = \frac{(Cd)_{\text{combiné}} - (CdI^+) - (CdI_4^=)}{(Cd^{++})(I^-)^2} = K'_2 + K'_3(I^-)$$

c) *Comparaison des résultats obtenus par la méthode de Bjerrum et par celle des variations continues.*

La figure 8 résume les résultats obtenus par les différentes méthodes employées. L'écart entre les courbes 1 et 2 est dû au fait que les forces ioniques

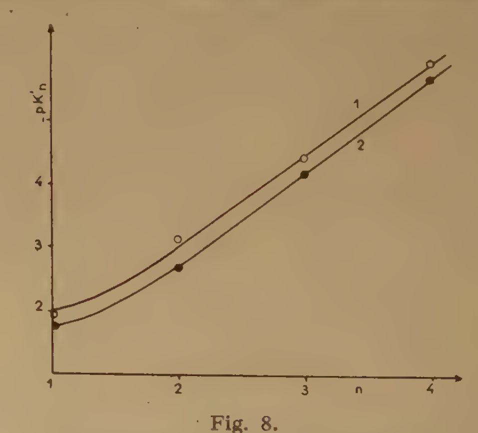


Fig. 8.

1. —⊙— Méthode des variations continues $\mu = 1{,}5$ M
2. —●— Méthode de la fonction de formation $\mu = 6$ M

des deux séries de solution utilisées ne sont pas égales.

Quant à la courbe — $pK'_n = f(n)$ on est assez tenté d'y voir une droite; Quoique les valeurs obtenues par la méthode de Bjerrum qui paraissent à première vue et de beaucoup les plus sûres s'écartent notablement de celle-ci.

Mais, même si l'on s'en tient aux valeurs expérimentales, les 4 constantes successives sont assez voisines; ce qui est en accord avec l'idée théorique suivant laquelle l'énergie de liaison doit être du même ordre de grandeur pour les 4 coordinances.

d) *Proportions des différents complexes.*

La figure 9 donne, en fonction du rapport du nombre *b* d'équivalents-gramme de KI ajoutés au nombre total *a* d'atomes de cadmium présents dans

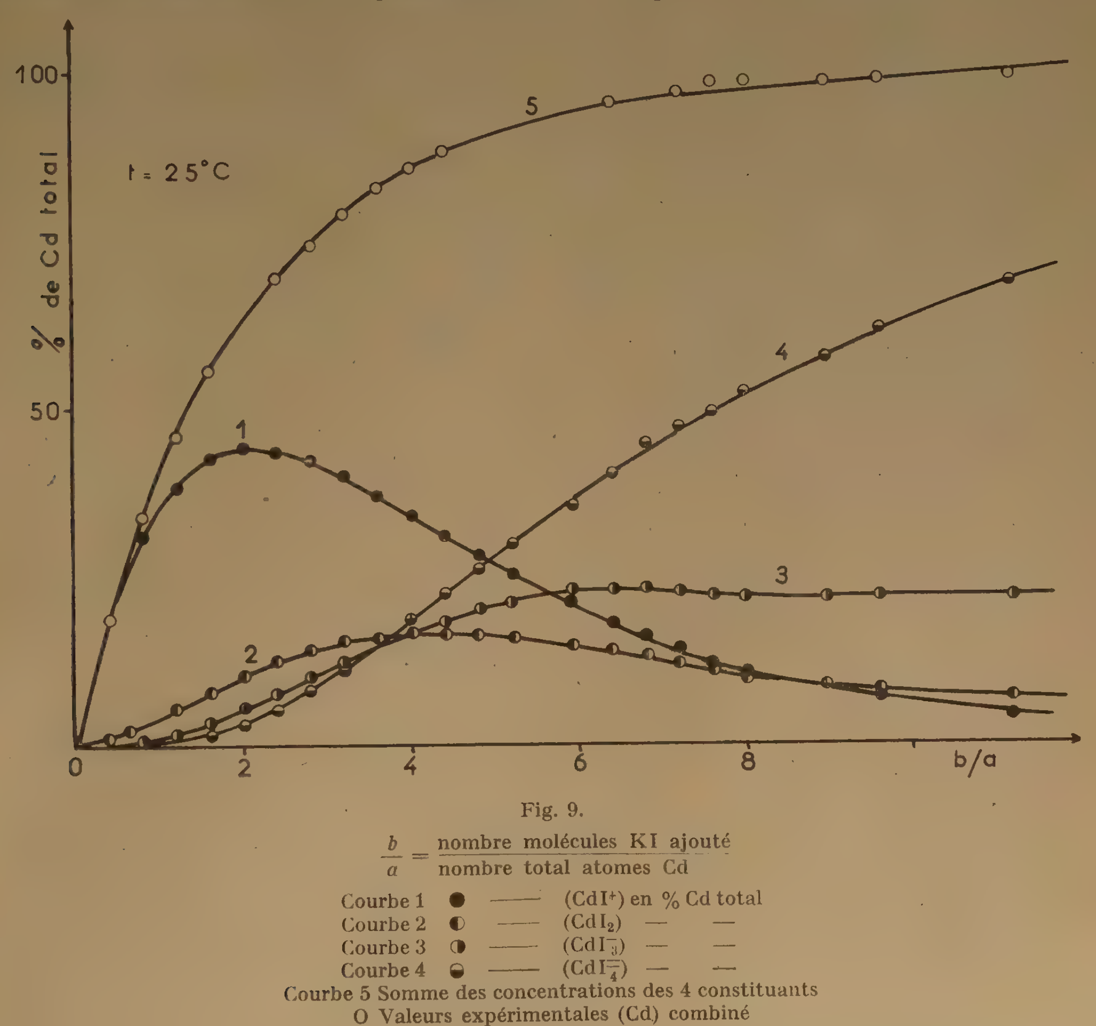


Fig. 9.

$\frac{b}{a} = \frac{\text{nombre molécules KI ajouté}}{\text{nombre total atomes Cd}}$

Courbe 1 ● —— (CdI^+) en % Cd total
Courbe 2 ◐ —— (CdI_2) — —
Courbe 3 ◑ —— (CdI_3^-) — —
Courbe 4 ◒ —— (CdI_4^{--}) — —
Courbe 5 Somme des concentrations des 4 constituants
O Valeurs expérimentales (Cd) combiné

la solution les quantités de CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et CdI_4^-, exprimées en % de la concentration moléculaire totale de cadmium (respectivement courbes 1, 2, 3 et 4) et calculées en utilisant les constantes déterminées ci-dessus. La courbe 5 de la même figure représente la somme des 4 concentrations ainsi calculées, c'est-à-dire $(Cd)_{combiné}$; On voit que la courbe calculée coïncide très exactement avec les points expérimentaux. La confrontation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées se fait encore mieux en comparant entre elles les 4e et 5e colonnes du tableau V. Si l'on excepte les 4 dernières valeurs pour lesquelles la précision sur la mesure de (Cd^{++}) est faible, la coïncidence a lieu en moyenne sur l'ensemble des déterminations à mieux de 0,5 %.

4° Solutions très diluées. Complexe d'hydrolyse.

Lorsque la concentration en cadmium diminue beaucoup, à l'équilibre de dissociation des complexes étudiés peut se surajouter un nouvel équilibre correspondant à une hydrolyse.

Pour déterminer la part revenant à ce dernier phénomène, on effectue des dilutions successives d'une solution d'iodure de cadmium en maintenant constante la force ionique (CdI_2 a + KNO_3 c est dilué par KNO_3 avec $c \gg a$).

On mesure comme précédemment dans chaque solution, la concentration des ions Cd^{++} libres à l'aide d'une électrode d'amalgame de cadmium et celle des ions I^- à l'aide d'une électrode d'argent-iodure d'argent. Les solutions de référence étant KI, $2a$ et $Cd(NO_3)_2\,a$, toutes deux dans KNO_3 c.

Il faut noter que, pour éviter l'erreur qu'introduirait l'hydrolyse du nitrate de cadmium, on utilise pour les solutions de référence très diluées en cadmium non les valeurs mesurées, mais celles calculées par l'équation de la courbe (*v.* formule 11) :

$$E_I = A - 2{,}302\,\frac{RT}{2\mathcal{F}}\log a$$

jusqu'à $a = 0{,}005$ M, E_I est une droite en fonction de $\log a$.

Le tableau VI donne les résultats relatifs à une série de mesures faites juqu'à l'extrême limite possible de dilution. Au delà, les mesures de potentiels sont trop peu reproductibles.

Dans des travaux antérieurs ([12]) sur l'hydrolyse par dilution d'un certain nombre de sels de cadmium, j'ai montré que la relation expérimentale très simple (proportionalité de l'activité des ions Cd^{++} à celle des ions H^+) à laquelle obéissent la plupart des sels (chlorure, nitrate sulfate..) ne pouvait s'expliquer que par la formation d'un complexe intermédiaire qui précède l'apparition des molécules d'hydroxyde et leur précipitation et j'avais donné les formules des complexes dont l'équilibre de dissociation pouvait rendre compte de la relation trouvée. Dans le cas de l'iodure de cadmium, ils se limitent à :

$$(CdIOH,\ 2H_2O) \quad \text{ou} \quad [CdI_2(OH)_2]^{=}$$

Ceci parait d'ailleurs logique, puisque CdI^+ est le dernier des complexes qui doive subsister lorsqu'on dilue une solution d'iodure de cadmium.

L'hydrolyse se ferait donc suivant l'équilibre :

$$CdI^+ + H_2O \rightleftharpoons CdIOH + H^+$$

lequel peut être considéré comme la superposition des deux équilibres :

$$Cd^{++} + I^- \rightleftharpoons CdI^+$$
$$Cd^{++} + I^- + OH^- \rightleftharpoons CdIOH.$$

Désignons par K'_h la constante apparente d'hydrolyse :

$$\frac{(CdIOH)}{(Cd^{++})(I^-)(OH^-)} = K'_h$$

et calculons les quantités X_1 et Y_1 définies par les relations (4) et (5); tant que $(Cd)_{combiné}$ est égal à $(I)_{combiné}$, ces quantités se réduisent à :

$$X_1 = \frac{(Cd)_{combiné}}{(Cd^{++})(I^-)} = K'_1 + K'_h(OH^-)$$

$$Y_1 = \frac{(Cd)_{combiné}}{(Cd^{++})[2a - (Cd)_{combiné}]} = K'_1 + K'_h(OH^-).$$

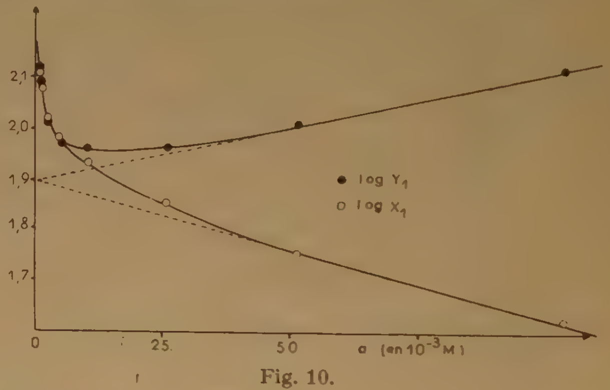


Fig. 10.

Par conséquent, s'il n'y avait pas hydrolyse X_1 et Y_2 devraient être non seulement égaux, mais indépendants de la concentration. Or, les courbes de la figure 10 montrent que si pour les cinq concentrations les plus faibles X_1 est bien égal à Y_1; la variation avec la dilution est considérable.

TABLEAU VI

CdI_2, a dans KNO_3 0,89 M $t = 25°$

a (mol.gr/l)	(Cd^{++}) (10^{-3} M)	(I^-) (10^{-3} M)	(Cd combiné) (10^{-3} M)	(I) combiné (10^{-3} M)	log X_1	log Y_1
0,0002575	0,24	0,50	0,00	0,01	—	—
0,000515	0,46	0,97	0,06	0,06	2,12	2,12
0,00103	0,83	1,86	0,20	0,20	2,09	2,09
0,002575	1,79	4,36	0,78	0,79	2,01	2,01
0,00515	2,94	8,09	2,21	2,21	1,97	1,97
0,0103	4,55	13,75	5,75	6,85	1,96	1,93
0,02575	7,70	25,15	18,05	26,35	1,97	1,85
0,0515	11,45	34,75	40,05	68,25	2,00	1,75
0,103	17,04	39,35	85,96	166,25	2,11	1,62

L'examen des 4e et 5e colonnes du tableau VI montre que seule la première de ces deux formules peut être retenue, puisque pour les cinq concentrations les plus faibles, les quantités d'iode et de cadmium combinées sont égales.

Lorsque la concentration en iodure de cadmium tend vers zéro, le pH de la solution tend vers celui du nitrate de potassium qui est voisin de 7. Par conséquent :

$$X_{1\,(a \to 0)} \to K'_1 + 10^{-7} . K'_h$$

Or, à la force ionique de la solution, pK'_1 doit être de l'ordre de — 1,90, c'est-à-dire K'_1 égal à 79.

D'autre part, l'extrapolation pour $a = 0$ de la portion commune des courbes de la figure 10 se fait aisément si l'on utilise une échelle convenable, les derniers points étant en ligne droite. On a :

$$\log X_{1(a \to 0)} = 2{,}16$$

D'où :

$$X_{1(a \to 0)} \simeq 144.$$

Ce qui permet d'atteindre un ordre de grandeur de la constante apparente d'hydrolyse :

$$pK'_h \simeq -8{,}8.$$

Enfin on peut, en outre, obtenir pour les solutions étudiées la constante de stabilité de $CdI_4^{=}$. Pour les solutions les plus concentrées on calcule :

$$Y_4 = \frac{(Cd)_{combiné}}{(Cd)\,(I^-)^4}.$$

Fig. 11.

La figure 11 représente les variations du logarithme de cette quantité en fonction de l'inverse de la concentration a. En extrapolant cette courbe pour $1/a = 0$, on obtient :

$$pK'_4 = -5{,}87.$$

Ce qui est en excellent accord avec la valeur déterminée, à la même force ionique, par la méthode des variations continues.

CONCLUSION

Alors que les mesures spectrophotométriques ne permettent de mettre en évidence dans les solutions d'iodure de cadmium que le seul ion complexe CdI_4, on peut, au contraire, par mesures de potentiel, déceler la coexistence des quatre associations : CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^{=}$. Et ceci en employant simultanément dans la même solution une électrode Cd(Hg) et une électrode Ag. AgI.

Les constantes de stabilité de ces quatre composés déterminées par la méthode des variations continues, par celle de la fonction de formation et par une méthode d'extrapolation mise en œuvre afin de recouper les deux premières, sont parfaitement concordantes.

Compte tenu de l'effet de la force ionique, les quatre constantes successives sont très voisines, ce qui conduit à penser que les énergies de liaison des quatre coordinances du cadmium sont sensiblement égales.

La concentration de chaque constituant de la solution a été calculée et l'on trouve que dans les solutions, même moyennement concentrées, c'est l'ion CdI^+ qui est très largement prédominant.

Enfin, lorsque l'on dilue la solution, l'hydrolyse s'accompagne, avant l'apparition de molécules d'hydroxyde de cadmium, de la formation d'une molécule complexe CdIOH dissoute.

Par conséquent, l'étude de la force électromotrice d'une pile sans transport constituée par une électrode Cd (Hg) et d'une électrode Ag, AgI plongeant toutes deux dans une solution d'iodure de cadmium ne peut conduire directement ni à la détermination du coefficient d'activité moyen de CdI_2, ni à celle du potentiel normal de la pile.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. PAULING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931 **53**, 1367.
(2) R. S. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 55.
(3) P. CHAUVENET, P. JOB et G. URBAIN. — *C.R.* 1920, **171**, 855.
(4) G. URBAIN et E. CORNEC. — *Bull. Soc. Chimique*, 1919, **25**, 215.
(5) REDLICH et BUKSCHNEWSKI. — *Z. physik. Chem.*, 1901, **37**, 673.
(6) P. JOB. — *Ann. Chim.*, (10e série) XI 1928, 115.
(7) M. COURBIN. — *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Bordeaux, 1952.
(8) R. A. ALBERTY et E. L. KING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 517.
(9) J. BJERRUM. — *Metal ammine formation in aqueous* solution. Theory of the reversible step reactions, Copenhague 1941.
(10) A. A. NOYES et J. H. ELLIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 2532.
(11) G. N. LEWIS et L. W. SARGENT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 362.
(12) M. QUINTIN. — *C.R.*, 1927, **184**, 1657.
— *C.R.*, 1935, **201**, 1176.
— *C.R.*, 1938, **206**, 1215.
— *C.R.*, 1942, **214**, 538.
(13) H. S. SIMMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1239.
(14) Y. WORMSER. — *Bull. Soc. Chimique*, 1954, 387.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel Formulaire pour la petite industrie chimique, par M. De Keghel, Gauthier-Villars, 1954.

Cet ouvrage comporte deux cents pages de formules diverses relatives à des sujets variés allant de l'industrie des cosmétiques à celle des peintures ou coloration des différents matériaux. Malgré une rédaction un peu confuse le livre peut rendre de grands services. Quelques imperfections typographiques donnent des résultats inattendus. Par exemple l'auteur, après avoir donné une formule d'enduction de la robe d'un cheval pour lui éviter les piqûres de taons, ajoute « faire bouillir 5 minutes » et il faut tourner la page pour comprendre.

On peut par ailleurs regretter que dans la première partie « Notions élémentaires et fondamentales de chimie pratique » se soient glissées quelques lourdes erreurs dont la plus grave nous semble la confusion entre densité et poids spécifique. De même la distinction entre solutions vraies et solutions colloïdales manque de clarté ainsi que la définition du pH.

Châtelet.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. Emschwiller
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... , *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. Blin.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés par de courts extraits par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle signale, chaque année, plus de 100.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes;
— la seconde, aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires;
— la troisième, à la philosophie. (Cette dernière partie paraît trimestriellement.)

Des TIRAGES A PART sont mis, en outre, à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit également la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

Depuis le 1er juillet 1954, le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. livre également chaque mois, sur microfilm une « REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES ».

Une liste des 250 revues photographiées est communiquée sur demande.

Cette revue s'adresse particulièrement aux chercheurs, ingénieurs, techniciens, aux établissements désirant une information extrêmement rapide.

BULLETIN ANALYTIQUE.

ABONNEMENT ANNUEL
(Y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
1re partie. — Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur	6.000 fr.	7.000 fr.
2e partie. — Biologie, Physiologie, Zoologie, Agriculture	6.000 fr.	7.000 fr.
3e partie. — Philosophie	2.500 fr.	3.000 fr.

TIRAGES A PART

1re PARTIE :		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUES	1.050 fr.	1.300 fr.
Section II. — ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.350 fr.	1.600 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.800 fr.	2.000 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	900 fr.	1.150 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE	900 fr.	1.150 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	2.250 fr.	2.500 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	1.050 fr.	1.300 fr.
2e PARTIE :		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.800 fr.	2.000 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.200 fr.	1.325 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	1.050 fr.	1.300 fr.
3e PARTIE		
SOCIOLOGIE	1.000 fr.	1.200 fr.

N.B. — Les abonnés aux TIRAGES A PART de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS aux conditions suivantes :

	France	*Etranger*
Première Partie	600 fr.	700 fr.
Deuxième Partie	600 fr.	700 fr.

REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

	France	*Etranger*
ABONNEMENT ANNUEL	6.000 fr.	7.000 fr.

S'adresser au Secrétariat du CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5e). — C.C.P. Paris 9131-62